ББК 6П7.7
О 66
УДК 667.62/63 (075.132)

Рецензент: преподаватель Московского химико-технологического техникума Л. А. Гриневская

Орлова О. В., Фомичева Т. Н.
О66 Технология лаков и красок: Учебник для техникумов. — М., Химия, 1990. — 384 с.; ил.
ISBN 5—7245—0515—0

Приведены сведения о современных и перспективных пленкообразующих веществах, пигментах и пигментированных лакокрасочных материалах. Рассмотрены теоретические основы химических реакций, протекающих при получении основных пленкообразующих веществ и пигментов, а также типовые технологические схемы их производства. Освещены вопросы автоматизации технологических процессов, техники безопасности и охраны окружающей среды.

Для учащихся техникумов, специализирующихся по технологии лаков и красок.

Табл. 14. Ил. 70. Библиогр.: 31 назв.

О $\frac{2804090000—131}{050(01)—90}$ 131—90 ББК6П7.7

ISBN 5—7245—0515—0

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие 8
Введение 10

Раздел I. НЕПИГМЕНТИРОВАННЫЕ ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ 15

Глава 1. Строение, свойства и классификация пленкообразующих веществ 15
1.1. Классификация пленкообразующих веществ 15
1.2. Общие сведения о полимерах 17
1.3. Особенности строения полимеров 18
1.4. Основные реакции и способы получения полимеров . . 22
1.4.1. Закономерности реакции поликонденсации . . . 23
1.4.2. Технологические способы проведения поликонденсации 25
1.4.3. Реакции полиприсоединения (миграционная полимеризация) 27
1.4.4. Закономерности реакции полимеризации 28
1.4.5. Технологические способы проведения полимеризации 38
1.5. Растворы высокомолекулярных соединений 42
1.5.1. Природа растворов высокомолекулярных соединений и механизм растворения 42
1.5.2. Свойства и выбор растворителей 44
1.6. Пластификация полимеров 47
1.7. Процессы пленкообразования 48
1.8. Процессы старения и деструкции полимеров 50
Контрольные вопросы 53

Глава 2. Синтетические пленкообразующие вещества 53
2.1. Полиэфиры 54
2.1.1. Классификация полиэфиров 54
2.1.2. Химические основы получения полиэфиров . . . 54
2.1.3. Немодифицированные полиэфиры 58
2.1.4. Модифицированные полиэфиры (алкиды) . . . 59
2.1.5. Ненасыщенные полиэфиры 69
2.2. Полиамиды 76
2.3. Фенолоформальдегидные олигомеры 79
2.3.1. Химические основы получения 79
2.3.2. Свойства и применение 82
2.3.3. Технология получения 88
2.4. Аминоформальдегидные олигомеры 92
2.4.1. Классификация и химические основы получения . . 92
2.4.2. Свойства и применение 97
2.4.3. Технология получения 99
2.5. Эпоксидные олигомеры 101
2.5.1. Диановые эпоксидные олигомеры 102
2.5.2. Эпоксиэфиры 113
2.5.3. Полиэпоксиды 114
2.5.4. Алифатические эпоксидные олигомеры 115
2.5.5. Циклоалифатические эпоксидные соединения . . . 117

2.5.6. Отверждение эпоксидных олигомеров 117
2.5.7. Свойства и применение эпоксидных олигомеров . . 126

2.6. Кремнийорганические полимеры 126
2.6.1. Химические основы получения полиорганосилоксанов 127
2.6.2. Свойства и применение полиорганосилоксанов . . 129

2.7. Полиуретаны 131
2.7.1. Основные химические реакции изоцианатной группы 132
2.7.2. Классификация полиуретановых лакокрасочных материалов 135
2.7.3. Двухупаковочные материалы на основе полиизоцианатов и полиолов 136
2.7.4. Одноупаковочные материалы на основе блокированных изоцианатов 138
2.7.5. Полиуретановые материалы, отверждаемые влагой воздуха 139
2.7.6. Уралкиды 141
2.7.7. Технология получения полиуретановых материалов 141

2.8. Полиолефины 144
2.8.1 Полиэтилен 144
2.8.2. Полипропилен 147
2.8.3. Бутадиеновые каучуки 149

2.9. Галогенсодержащие полимеры 150
2.9.1. Поливинилхлорид и его сополимеры 150
2.9.2. Хлорированный поливинилхлорид (перхлорвинил) . 158
2.9.3. Хлорсульфированный полиэтилен 159
2.9.4. Хлорированный каучук 161
2.9.5. Фторсодержащие полимеры 162

2.10. Акриловые полимеры и сополимеры 164
2.10.1. Исходные вещества для получения акриловых полимеров и сополимеров 164
2.10.2. Термопластичные полимеры и сополимеры . . . 166
2.10.3. Термореактивные полимеры и сополимеры . . . 167
2.10.4. Способы получения акриловых полимеров и сополимеров 169

2.11. Полимеры на основе поливинилацетата 169
2.11.1. Поливинилацетат 170
2.11.2. Поливиниловый спирт 172
2.11.3. Поливинилацетали 173

2.12. Сополимеры стирола 177
2.13. Кумароноинденовые смолы 178
2.14. Нефтеполимерные смолы 180
2.15. Охрана окружающей среды 181
2.15.1. Очистка сточных вод и газовых выбросов . . . 181
2.15.2. Основные положения охраны труда и противопожарной техники 183

Контрольные вопросы 186

Глава 3. Пленкообразующие вещества на основе природных соединений 188

3.1. Растительные масла и продукты их переработки . . . 188
3.1.1. Химический состав и классификация растительных масел 188
3.1.2. Получение и очистка растительных масел 191

3.1.3. Химические свойства растительных масел и процесс пленкообразования 192
3.1.4. Переработка растительных масел 194
3.1.5. Лакокрасочные материалы на основе растительных масел 198
3.1.6. Сиккативы 199

3.2. Природные смолы 203
3.2.1. Канифоль и ее производные 203
3.2.2. Другие природные смолы 206

3.3. Эфиры целлюлозы и лаки на их основе 207
3.3.1. Нитрат целлюлозы 208
3.3.2. Ацетаты целлюлозы 210
3.3.3. Простые эфиры целлюлозы 211

3.4. Битумы 212
3.5. Основные положения по технике безопасности 214

Контрольные вопросы 215

Глава 4. Лакокрасочные материалы на водной основе 215

4.1. Общие сведения о лакокрасочных материалах на водной основе 216

4.2. Водоэмульсионные пленкообразующие системы 217
4.2.1. Основные технологические характеристики полимерных дисперсий 217
4.2.2. Влияние компонентов полимерных дисперсий на их свойства 220
4.2.3. Применение водных дисперсий полимеров . . . 221

4.3. Водорастворимые пленкообразователи 222
4.3.1. Особенности строения водорастворимых олигомеров 222
4.3.2. Алкидные водорастворимые олигомеры 223
4.3.3. Фенолоформальдегидные водорастворимые олигомеры 224
4.3.4. Аминоформальдегидные водорастворимые олигомеры 226
4.3.5. Эпоксидные водорастворимые олигомеры 227
4.3.6. Акриловые водорастворимые олигомеры 228

Контрольные вопросы 229

Раздел II. ПИГМЕНТЫ И НАПОЛНИТЕЛИ 229

Глава 5. Неорганические пигменты 230

5.1. Роль пигментов в лакокрасочных покрытиях 230
5.2. Классификация пигментов 231
5.3. Основные свойства пигментов 233
5.3.1. Химические свойства 233
5.3.2. Кристаллическое строение 234
5.3.3. Твердость 240
5.3.4. Плотность 240
5.3.5. Дисперсность, удельная поверхность и форма частиц 241
5.3.6. Оптические свойства 244
5.3.7. Свойства поверхности пигментов 256
5.3.8. Атмосферная и коррозионная стойкость 260

5.4. Получение пигментов 266
5.4.1. Физико-химические основы получения пигментов . . 262
5.4.2. Технологические способы получения пигментов . . 262

5.4.3. Выпускные формы пигментов 268
5.5. Ахроматические пигменты 269
5.5.1. Белые пигменты 269
Диоксид титана 270
Цинковые белила 279
Литопон 283
Свинцовые белила 285
Прочие белые пигменты 288
5.5.2. Серые и черные пигменты 288
Металлические порошки 288
Технический углерод 290
Графит 292
Черни 292
Прочие серые и черные пигменты 293
5.6. Хроматические пигменты 293
5.6.1. Желтые, оранжевые и красные пигменты 293
Железооксидные пигменты 294
Оксиды свинца 304
Свинцовые крона 307
Цинковые крона 314
Кадмиевые пигменты 316
Прочие желтые, оранжевые и красные пигменты . . 320
5.6.2. Зеленые, синие и фиолетовые пигменты 320
Оксиды хрома 320
Железная лазурь 324
Ультрамарин 327
Кобальтовые пигменты 330
Смешанные зеленые пигменты 333
Прочие зеленые, синие и фиолетовые пигменты . . 334
Контрольные вопросы 334

Глава 6. Наполнители 337
6.1. Общие сведения о наполнителях 337
6.2. Основные типы наполнителей 338
6.2.1. Оксиды 338
6.2.2. Карбонаты 339
6.2.3. Сульфаты 340
6.2.4. Силикаты 341
Контрольные вопросы 342

Глава 7. Органические пигменты 343
7.1. Общие сведения об органических пигментах 343
7.2. Основные типы органических пигментов 345
7.2.1. Азопигменты 345
7.2.2. Фталоцианиновые пигменты 346
7.2.3. Антрахиноновые пигменты 347
7.2.4. Пигментные лаки 347
Контрольные вопросы 349

Глава 8. Пигменты целевого назначения 349
8.1. Пигменты для термоиндикаторных красок 350
8.2. Пигменты для светящихся составов 351
8.3. Пигменты для необрастающих составов 351
8.4. Пигменты для антикоррозионных грунтовок 352

8.5. Пигменты для художественных красок 353
Контрольные вопросы 354

Глава 9. Охрана труда, техника безопасности и защита окружающей среды при производстве пигментов 354

Раздел III. ПИГМЕНТИРОВАННЫЕ ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ . 356

Глава 10. Жидкие пигментированные лакокрасочные материалы . 357
10.1. Основные свойства 357
10.1.1. Стабильность 357
10.1.2. Реологические свойства 360
10.1.3. Дисперсность 362
10.2. Физико-химические основы получения 363
10.3. Производство жидких пигментированных лакокрасочных материалов 366
10.3.1. Производство эмалей 366
10.3.2. Производство водоэмульсионых красок 369
Контрольные вопросы 370

Глава 11. Порошковые краски 370
11.1. Состав порошковых красок 371
11.2. Свойства порошковых красок 373
11.3. Производство порошковых красок 375
Контрольные вопросы 379

Глава 12. Охрана труда, техника безопасности и защита окружающей среды при производстве пигментированных лакокрасочных материалов 379

Рекомендательный библиографический список . . 380

ПРЕДИСЛОВИЕ

В «Основных направлениях экономического и социального развития СССР на 1986—1990 годы и на период до 2000 года», принятых XXVII съездом КПСС, предусматривается дальнейшее развитие химической индустрии, одной из старейших отраслей которой является лакокрасочная промышленность. В настоящее время по объему выпускаемой лакокрасочной продукции наша страна занимает второе место в мире после США. На долю лакокрасочной промышленности приходится около 6% продукции химической промышленности. Практически все отрасли народного хозяйства, особенно машиностроение, приборостроение, радиоэлектроника, авиация и судостроение, строительство, космическая техника и др., являются потребителями лакокрасочных материалов. Марочный ассортимент последних достигает 2000 наименований.

Лакокрасочное производство включает: производство полуфабрикатов — компонентов лакокрасочных материалов (пленкообразующих веществ, пигментов, пластификаторов, модификаторов и т.д.) и производство на их основе лакокрасочных материалов (лаков, красок, эмалей, грунтовок, шпатлевок).

До 1930 г. при производстве лакокрасочных материалов преимущественно использовались продукты переработки растительных масел и природные смолы, а также минеральные пигменты природного происхождения. С тех пор лакокрасочная промышленность прошла большой путь развития. Использование синтетических пленкообразующих веществ и пигментов дало возможность значительно расширить сырьевую базу, а также создать новые, более совершенные лакокрасочные материалы для получения долговечных атмосферо-, термо- и химически стойких покрытий с высокими декоративными характеристиками.

Комплексной программой химизации народного хозяйства СССР на период до 2000 г. предусматривается ускоренное развитие производства полимерных материалов, в частности прогрессивных синтетических пленкообразующих веществ (например, эпоксидных, фенолоформальдегидных, полиуретановых и др.). Это позволит значительно снизить потребление растительных масел, в том числе пищевых, в лакокрасочной промышленности.

Сокращение применения дорогостоящих и токсичных органических растворителей было достигнуто за счет увеличения выпуска материалов с повышенным содержанием нелетучих веществ, а также водоразбавляемых, водоэмульсионных и порошковых красок, являющихся экологически полноценными материалами.

Современная многоассортиментная лакокрасочная продукция выпускается на крупных, оснащенных современным оборудованием, предприятиях, которые построены заново или реконструированы.

В настоящее время лакокрасочной промышленностью взят курс на упрочнение сырьевой базы, совершенствование технологии производства на основе механизации, автоматизации и применения прогрессивных процессов, а также на совершенствование ассортимента выпускаемой продукции с целью повышения в нем доли высококачественных эмалей и грунтовок и экологически полноценных материалов различного назначения.

Книга состоит из трех разделов. В разделе I излагаются теоретические основы получения синтетических олигомеров (полимеров), свойства отдельных представителей синтетических и природных пленкообразующих веществ, технология их изготовления. В разделе II рассмотрены теоретические основы и технология получения пигментов и наполнителей и их свойства. Раздел III посвящен получению пигментированных лакокрасочных материалов и их свойствам.

Раздел I написан О. В. Орловой, разделы II и III—Т. Н. Фомичевой.

Книга, по-видимому, не лишена недостатков, и авторы с благодарностью примут все критические замечания и пожелания.

ВВЕДЕНИЕ

Изготовление красок в России известно с давних времен. В основном они использовались в иконописи, и поэтому их обычно производили при монастырях. Каждый мастер имел свои рецепты красок и хранил их в секрете. Сырьем для приготовления красок в те времена служили различные природные продукты.

С развитием ремесел, а затем и промышленного производства краски стали вырабатывать химическим путем. Уже при Петре I значительно возросло число русских предпринимателей, занятых производством красок. Это было вызвано резким повышением спроса на краски вследствие важных экономических и военных реформ.

С развитием химической науки, в частности химии полимеров, была значительно расширена сырьевая база лакокрасочной промышленности, что обеспечило возможность получения высокскачественных лаков и красок с большим разнообразием свойств.

В настоящее время лакокрасочная промышленность выпускает около 3 млн. т в год различных лакокрасочных материалов. Большинство из них создано на основе синтетических полимеров. За послевоенные годы было построено несколько крупных лакокрасочных заводов, а в последнее время производится реконструкция и переоснащение современным оборудованием многих предприятий отрасли.

Интенсивное развитие промышленного производства поставило перед человечеством серьезнейшую проблему — защиту окружающей среды. Во многих промышленно развитых странах действуют законодательные акты, обязывающие промышленные предприятия предусматривать все необходимые мероприятия, исключающие сброс вредных веществ в водоем, загрязнение почвы и воздушного бассейна.

В Конституции СССР записано: «В интересах настоящего и будущих поколений в СССР принимаются необходимые меры для охраны и научно обоснованного рационального использования земли и ее недр, водных ресурсов, растительного и животного мира, для сохранения в чистоте воздуха и воды, обеспечения воспроизводства природных богатств и улучшения окружающей человека среды».

Для лакокрасочной промышленности, которая использует разнообразное сырье и вырабатывает огромную номенклатуру лакокрасочных материалов, а также является крупным потребителем воды, вопросы охраны окружающей среды особенно актуальны. Мероприятия по охране окружающей среды должны

быть направлены не только на разработку эффективных и экономичных методов очистки загрязненных сточных вод и газовых выбросов, но и на совершенствование технологических процессов и рецептур с целью сокращения количества вредных отходов.

Современная промышленность потребляет большое количество воды, что нарушает природный водный баланс. Поэтому создание водооборотных систем на предприятиях является важнейшей народнохозяйственной задачей. Одним из способов уменьшения потребления воды для охлаждения аппаратов может стать замена ее различными охлаждающими смесями.

Основными направлениями современного развития технологии лаков и красок следует считать следующие.

1. Увеличение выпуска прогрессивных экологически полноценных лакокрасочных материалов с уменьшенным содержанием органических растворителей либо без применения растворителей (водные, порошковые краски и др.).

2. Сокращение расхода растительных масел за счет использования эквивалентных заменителей, не снижающих качества лакокрасочного материала.

3. Расширение ассортимента лакокрасочных материалов за счет более широкого использования полимеров полимеризационного типа.

Современные лакокрасочные материалы представляют собой многокомпонентные смеси, содержащие помимо пленкообразующего вещества и пигмента также наполнители, поверхностно-активные вещества, диспергаторы, загустители, многокомпонентные растворители и другие добавки. Каждый из этих компонентов оказывает влияние не только на свойства и технологический процесс производства лакокрасочных материалов, но и на свойства получаемых на их основе покрытий. Поэтому для правильного составления рецептур лакокрасочных материалов необходимо знать свойства, способы и особенности получения природных и синтетических пленкообразующих веществ, пигментов и наполнителей; природу проходящих при их диспергировании физико-химических процессов и влияние на эти процессы различных технологических добавок.

Лакокрасочные материалы широко применяют во всех отраслях народного хозяйства. Получаемые на их основе покрытия защищают различные изделия из металла и древесины от коррозии и гниения, от воздействия высоких и низких температур и т. п. Обязательным требованием для многих покрытий являются также декоративные свойства.

Классификация лакокрасочных материалов. Лакокрасочные материалы представляют собой композиции, способные обеспечить формирование на подложке (поверхности изделий) покрытий с заданным комплексом свойств. Возможность формирова-

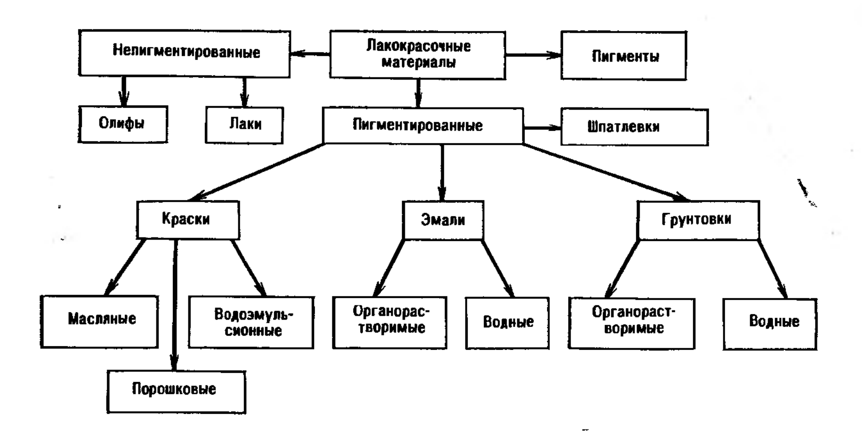


Рис. 1. Классификация лакокрасочных материалов

ния слоя покрытия определяется пленкообразующим веществом (пленкообразователем).

Пленкообразующие вещества — высокомолекулярные синтетические или природные вещества, а также их смеси, способные вместе с другими компонентами лакокрасочных материалов при нанесении тонким слоем из раствора, дисперсий или расплава формировать покрытие в результате физико-механических или химических превращений на подложке.

На рис. 1 представлена классификация лакокрасочных материалов.

Лаки — растворы пленкообразующих веществ в органических растворителях или воде. При высыхании или отверждении они образуют прозрачное однородное покрытие.

Олифы — продукты термической или химической переработки растительных масел.

Пигменты — твердые порошкообразные тонкодисперсные неорганические и органические вещества (синтетические и природные), придающие покрытию непрозрачность, цвет и влияющие на другие свойства покрытия.

Краски — лакокрасочные материалы, представляющие собой однородные суспензии пигментов в пленкообразующих веществах. Можно выделить три основные группы красок:

масляные — на основе высыхающих масел и олиф;

водные — клеевые на основе растительных и животных клеев; силикатные на основе жидкого стекла;

эмульсионные — на основе водных эмульсий высыхающих масел или синтетических полимеров.

В отдельную группу выделены порошковые краски — измельченные твердые смеси пленкообразующих веществ, пигментов, наполнителей и других компонентов лакокрасочных

материалов. Такие краски образуют покрытия в процессе термообработки; в результате сплавления частиц краски образуется сплошное покрытие при одновременном протекании различных физико-химических и химических процессов.

Эмали (эмалевые краски) — суспензии пигментов в лаках. Их наносят последним слоем на многослойное покрытие. Эмали придают покрытиям декоративность и обеспечивают стойкость к внешним воздействиям.

Грунтовки — суспензии пигментов в лаке, олифе или эмульсии пленкообразователя. Они предназначены для нанесения первым слоем на окрашиваемую поверхность и обеспечивают надежное сцепление покрытия с поверхностью.

Водоразбавляемые грунтовки и эмали — лакокрасочные материалы на основе синтетических полимеров, образующих достаточно стабильные растворы в воде.

Шпатлевки — дисперсии в связующем пигментов и наполнителей. Их берут в количествах, обеспечивающих получение вязкой массы с возможно большим содержанием нелетучих веществ и, следовательно, возможно меньшей усадкой при сушке или отверждении. Шпатлевки служат для заделывания различных дефектов (пор, раковин, углублений и т. п.) на окрашиваемой поверхности.

Основные свойства лакокрасочных покрытий. В зависимости от назначения и условий эксплуатации лакокрасочных покрытий к ним предъявляются различные требования. Тем не менее существуют обязательные свойства, которыми должно обладать покрытие.

Ниже приводятся основные характеристики лакокрасочных покрытий.

Адгезия — связь между поверхностями двух соприкасающихся разнородных тел, обусловливающая их «прилипание» друг к другу. Этот показатель определяется интенсивностью межмолекулярного, молекулярного и химического взаимодействия на поверхности раздела.

Адгезия лакокрасочного покрытия зависит от химического строения пленкообразователя (наличие или отсутствие полярных групп в молекуле, молекулярная масса и т. д.), химических свойств пигментов и вязкости материала. Лакокрасочные материалы с более низкой вязкостью образуют покрытия с большей адгезией.

Когезия — сцепление молекул одного и того же твердого тела или жидкости, приводящее к объединению этих частиц в единое целое. Когезия обусловлена межмолекулярным взаимодействием в самом теле. От величины когезии зависит такое важное свойство лакокрасочных покрытий, как абразивостойкость (стойкость к истиранию).

Пластичность — способность покрытия сохранять деформацию после снятия усилия, вызвавшего эту деформацию.

Эластичность — способность покрытия принимать свою прежнюю форму после снятия деформирующего усилия. Как и пластичность, определяется в основном химическим строением пленкообразователя и для некоторых покрытий имеет первостепенное значение (например, для покрытий по коже, тканям).

Химическая стойкость — стойкость к действию агрессивных реагентов (как жидких, так и газообразных), растворителей и смазочных масел.

Атмосферостойкость — способность покрытия противостоять воздействию атмосферных факторов (влаги, температуры, кислорода воздуха, солнечной радиации).

Термостойкость и морозостойкость — способность покрытий сохранять свой внешний вид и не разрушаться под действием высоких и низких температур. Эти свойства во многом зависят от наличия и количества в отвержденном покрытии реакционноспособных групп.

НЕПИГМЕНТИРОВАННЫЕ ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

ГЛАВА 1

СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА И КЛАССИФИКАЦИЯ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

Основу любого лакокрасочного материала составляет пленкообразующее вещество*. Именно его свойствами в основном определяются свойства лакокрасочного покрытия. Поскольку области применения лакокрасочных покрытий весьма разнообразны и ни одно пленкообразующее вещество не обладает универсальными свойствами, используют множество пленкообразующих веществ, различающихся как по физическим, так и по химическим свойствам.

Важной характеристикой пленкообразующих является их вязкость, поскольку от вязкости лакокрасочного материала зависит возможность его нанесения ровным слоем на поверхность тем или иным способом. Пленкообразующее вещество с высокой вязкостью приходится разбавлять растворителями, которые при формировании покрытия улетучиваются в окружающую среду. Таким образом, по содержанию нелетучих веществ в лакокрасочном материале мы можем судить об экологической ценности пленкообразователя.

В технологии лаков и красок особые требования предъявляются к цвету пленкообразующего вещества. Для получения пигментированных пленкообразующих (эмалей, красок) светлых цветов и многих лаков необходимо, чтобы пленкообразователь был по возможности светлее, что в некоторых случаях зависит от технологии производства и качества сырья.

1.1. КЛАССИФИКАЦИЯ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

Используемые в технологии лаков и красок пленкообразующие вещества можно классифицировать по следующим признакам:

источнику сырья — природные пленкообразующие вещества

* В дальнейшем для краткости будет применен термин пленкообразующее.

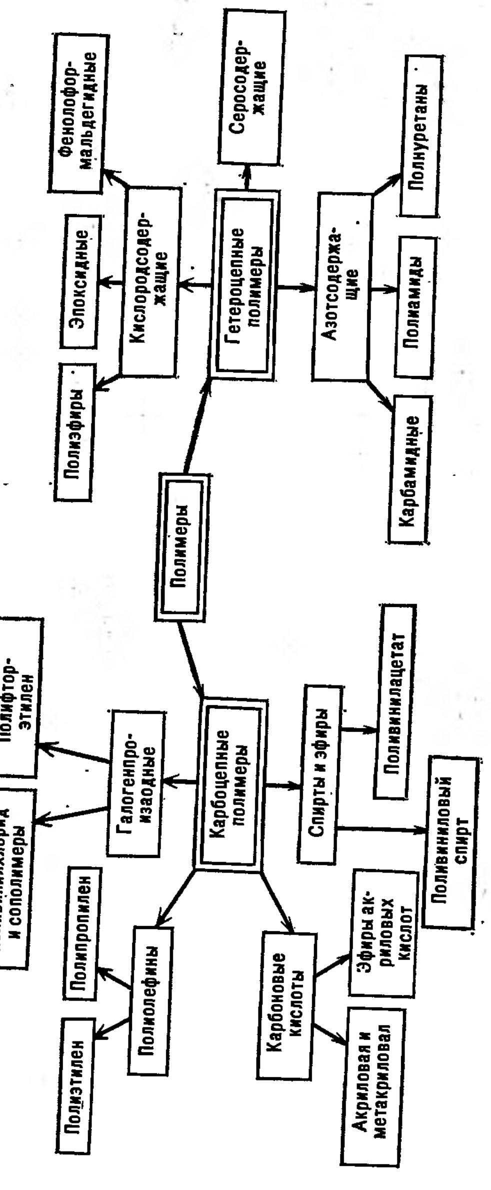


Рис. 1.1. Классификация полимеров

и продукты их переработки; синтетические пленкообразующие вещества (полимеры) и продукты их модификации;

молекулярной массе — олигомеры (с молекулярной массой 100—1000) и полимеры (с молекулярной массой более 10 000);

химической структуре основной цепи; различают карбоцепные (гомоцепные) полимеры, главные цепи которых состоят из атомов углерода; их получают полимеризацией непредельных соединений. В гетероцепных полимерах, главные цепи образованы не только углеродными атомами, но и атомами других элементов (кислород, азот, сера). Классификация полимеров по химической структуре основной цепи представлена на рис. 1.1.

1.2. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ПОЛИМЕРАХ

Особые свойства полимеров обусловлены прежде всего большим размером их макромолекул.

Молекулы полимеров состоят из большого числа повторяющихся одинаковых и различных групп атомов (звеньев), связанных между собой силами главных валентностей. Например, молекула поливинилхлорида имеет следующее строение:

$$\left[-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}- \right]_n$$

Индекс *n* указывает на число повторяющихся звеньев в одной макромолекуле, которое называется *степенью полимеризации*. Чем выше этот показатель, тем больше молекулярная масса полимера.

В отличие от низкомолекулярных соединений для полимеров величина молекулярной массы не является характерным определяющим показателем. Это обусловлено тем, что реальные полимеры представляют собой смесь макромолекул с разной степенью полимеризации, т. е. с разной длиной цепи и различной молекулярной массой. Другими словами, полимеры являются молекулярно полидисперсными веществами. Полидисперсность — одно из важнейших свойств, отличающих полимеры от низкомолекулярных соединений, которые монодисперсны (все молекулы одинаковы).

По аналогии с обычными гомологическими рядами Г. Штаудингер предложил называть ряд макромолекул, у которого все члены построены из одних и тех же звеньев, но различающихся по молекулярной массе, полимергомологическим рядом, а отдельные представители ряда — полимергомологами. Разделение полимергомологов с выделением каждого из них в «чистом виде» известными в настоящее время методами невозможно. В лучшем случае полимергомологическая смесь может быть разделена на узкие фракции, более однородные по степени полимеризации, чем исходная смесь. Поэтому, говоря о молекулярной массе полимера, имеют в виду среднюю молекулярную массу, которая уже не является константой, однозначно определяющей свойства данного соединения, а среднестатистической величиной. При одинаковой средней молекулярной массе полимера соотношение между разными по величине

молекулами полимергомологов может быть различным, что непременно проявляется в различии их свойств.

Молекулы высокомолекулярных соединений никогда не бывают изолированными, а всегда находятся во взаимодействии с другими молекулами. Межмолекулярные силы слабее обычных (валентных) примерно в сто раз. По мере удаления макромолекул друг от друга действие межмолекулярных сил убывает пропорционально шестой степени расстояния. При возрастании молекулярной массы полимера суммарный эффект межмолекулярных сил может быть весьма велик, так как каждый атом является их источником. У высокомолекулярных соединений суммарный эффект межмолекулярных сил может даже превосходить величину валентных сил. На свойства некоторых высокомолекулярных веществ сильное влияние оказывает водородная связь, встречающаяся в соединениях, в молекуле которых водород непосредственно связан с кислородом или азотом (группы —OH, —NH_2 и т. п.). При этом возникают водородные мостики:

$$\cdots \underset{\displaystyle R}{\underset{|}{O}} - H \cdots \underset{\displaystyle R}{\underset{|}{O}} - H \cdots$$

Межмолекулярное взаимодействие максимально проявляется при упорядоченном расположении макромолекул, когда они располагаются параллельно друг другу, поскольку в этом случае все силы действуют приблизительно в одном и том же направлении. Плотность упаковки макромолекул во многом зависит от строения полимерной цепи.

1.3. ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Расположение повторяющихся звеньев в макромолекуле может быть различным, что во многом определяет физические свойства полимера. Различают три основных типа полимерных цепей: линейные, разветвленные, сетчатые (сшитые).

Линейные макромолекулы (рис. 2,*а*) имеют вид открытых цепей или циклов линейной последовательности. Разветвленные полимеры (рис. 2,*б*) содержат длинные цепи с разветвлениями различной длины и конфигурации. Большое число достаточно длинных боковых цепей препятствует плотной упаковке макромолекул, что сказывается на некоторых свойствах полимера (твердость, растворимость, вязкость) из-за ослабления межмолекулярных сил.

Сетчатые полимеры (рис. 2,*в*) содержат длинные цепи,

Рис. 1.2. Схематическое изображение различных видов структур полимеров:
а — линейная; *б* — разветвленная; *в* — сетчатая (пространственная)

соединенные друг с другом поперечными химическими связями. Обычно поперечные (сшивающие) цепи во много раз короче основных и являются как бы «мостиками» между длинными гибкими цепями. Наличие прочной химической связи между цепями исключает их взаимное перемещение, вследствие чего сетчатые полимеры не могут быть переведены в жидкое состояние без разрушения их структуры. Сетчатые полимеры в отличие от линейных и разветвленных не плавятся при нагревании и не растворяются в органических растворителях.

Специфические свойства полимеров в значительной степени зависят от различия в прочности связи между цепями и между атомами макромолекул в цепи. По мере накопления боковых ответвлений сшивающих мостиков это различие становится менее ощутимым, в результате чего полимер теряет свои специфические свойства.

В зависимости от характера размещения элементарных звеньев в макромолекуле различают **регулярные** и **нерегулярные** полимеры.

Молекулы с регулярным строением построены из элементарных звеньев, соединенных друг с другом по типу «голова к хвосту»:

$$\cdots - CH_2 - \underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - \underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}} - \cdots$$

В молекулах нерегулярных полимеров звенья соединяются «голова к голове»:

$$\cdots - CH_2 - \underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}} - \underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - \cdots$$

Известны также стереорегулярные полимеры, у которых звенья и функциональные группы расположены в определенном порядке не только на плоскости, но и в пространстве, например:

$$\begin{matrix} & Cl & & Cl & & Cl & \\ & | & & | & & | & \\ & CH & & CH & & CH & \\ \diagdown & & \diagup \; \diagdown & & \diagup \; \diagdown & & \diagup \; \diagdown \\ & CH_2 & & CH_2 & & CH_2 & \end{matrix}$$

Если макромолекула полимера состоит из звеньев двух или более различных веществ, то такой полимер называют **сополимером**:

$$\cdots — A — B — A — B — B — B — A — A — B — A — A — B — B — B — \cdots$$

В том случае, когда в сополимерах различные элементарные звенья в цепи чередуются не беспорядочно, а входят в состав макромолекулы в виде блоков, такие сополимеры называют

блок-сополимерами:

$$\cdots - A - A - A - A - B - B - B - A - A - A - A - A - B - B - B - B - \cdots$$

Можно получить сополимер, молекула которого имеет основную цепь из звеньев одного мономера, а ответвления — из звеньев другого мономера:

```
···– A – A – A – A – A – A – A –···
         |               |
···– B – B – B           B – B – B –···
```

Такие сополимеры называют **привитыми**.

Регулярность строения отражается на механических, физических и других свойствах полимеров, поскольку при регулярном строении гораздо легче достигаются плотная упаковка макромолекул и максимальное сближение цепей.

Физические свойства полимеров зависят не только от строения цепи, но также и от структуры элементарного звена.

Возможность вращения макроцепей вокруг связи С—С связана с изменением конфигураций (**конформаций**) макромолекул. В различных физико-химических и физико-механических процессах принимает участие не вся макромолекула, а некоторые ее звенья, называемые **сегментами**. В длинной полимерной цепи отдельные сегменты имеют некоторую самостоятельность в движении, что и определяет гибкость макромолекулы в целом. Подвижность сегментов зависит от природы силовых полей макромолекулы и геометрии цепи и заместителей у атомов углерода. Например, большие полярные заместители (фенильное кольцо в полистироле, атом хлора в поливинилхлориде) снижают сегментарную подвижность.

Сегменты могут состоять из различного числа звеньев (от нескольких единиц до нескольких сотен). Чем меньше звеньев содержит сегмент макромолекулы, тем более гибкой является цепь. Например, гибкие молекулы каучуков содержат сегменты из 15—20 звеньев, а сегменты жестких молекул целлюлозы включают несколько сотен звеньев.

В большинстве своем полимеры являются веществами аморфными. Однако было установлено, что они содержат относительно упорядоченные надмолекулярные структуры. Большой вклад в изучение надмолекулярных структур был сделан советским академиком В. А. Каргиным и его учениками. Несмотря на многообразие, все надмолекулярные структуры могут быть разделены на четыре основные группы: глобулярные, фибриллярные, крупнокристаллические и полосатые.

Глобулярные структуры характерны для достаточно гибких молекул, так как стремление их к уменьшению своей поверхности приведет к тому, что она свернется в сферический клубок, или глобулу, подобно тому,

как это происходит с жидкостью при образовании капель. Как правило, полимеры с глобулярной структурой обладают повышенной хрупкостью и низким разрушающим напряжением при растяжении.

В случае, если взаимодействие между глобулами достаточно сильно, глобулы могут разворачиваться под действием механических усилий, что в конечном итоге приводит к увеличению эластичности полимера. Растворы глобулярных полимеров обладают небольшой вязкостью. Особый интерес для приготовления лаков представляют глобулярные полимеры, способные переходить в вытянутую форму.

Такие выпрямленные структуры называют **фибриллярными**. Они могут возникать при различных условиях в зависимости от химической природы полимера, например при переходе от разбавленных растворов к концентрированным, и в тех случаях, когда свертывание макромолекулы в глобулу затруднено из-за недостаточной гибкости цепи или вследствие взаимодействия с растворителем. При этих условиях стремление одиночной вытянутой молекулы к уменьшению своей поверхности и максимальному насыщению сил, действующих между ее функциональными группами, приводит к ассоциации макромолекул в **пачки**, состоящей из десятков и сотен отдельных цепей. В пачке макромолекулы, находясь в связанном друг с другом состоянии, утрачивают свою индивидуальность, в результате чего основной структурной единицей становится пачка.

Несмотря на упорядоченность расположения макромолекул в пачке, кристаллизация в большинстве случаев не наступает, поскольку не соблюдается дальний порядок во всех трех измерениях укладки полимерных цепей. Поэтому долгое время считалось, что высокомолекулярные соединения являются аморфными веществами. При изучении надмолекулярных структур было установлено, что при определенных условиях и в полимерах может образоваться дальний порядок расположения макромолекул в структурах, т. е. может происходить кристаллизация полимера.

В зависимости от гибкости и стереорегулярности макроцепи пачки могут приобретать различную форму (рис. 1.3). При параллельной укладке макромолекул в пачках образуются вполне упорядоченные структуры. Однако кристаллизация происходит обычно при достаточной регулярности цепи полимера. При этом пачки могут складываться в **ленты**, а ленты — соединяться в **пластины**. Наслоение пластин друг на друга приводит к образованию кристалла.

Иногда кристаллизация задерживается на стадии лент, и тогда при определенных условиях возникают **сферолиты** (рис. 1.3, *д*). Образование сферолитов приводит во многих случаях к ухудшению механических свойств

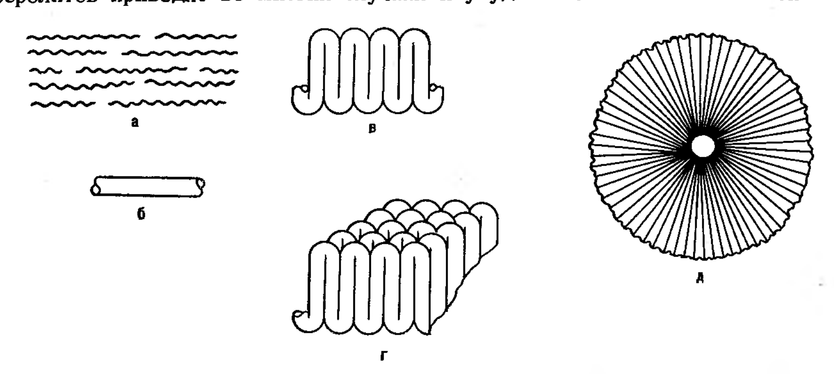


Рис. 1.3. Виды надмолекулярных структур полимеров:

а — схема пачки макромолекул; *б* — выпрямленная пачка; *в* — «лента»; *г* — пластина, составленная из «лент»; *д* — схематическое изображение сферолита

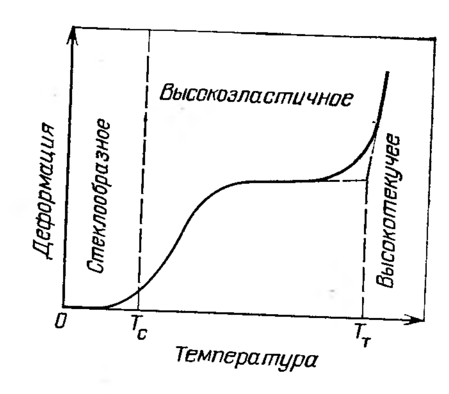


Рис. 1.4. Термомеханическая кривая аморфного полимера

полимера. У полимеров с жесткими цепями и сильным межмолекулярным взаимодействием пачки агрегируются в аморфные фибриллы или дендриты: у полимеров в высокоэластическом состоянии пачки менее устойчивы и сливаются друг с другом с образованием полосатых структур.

Следует отметить, что один и тот же полимер в зависимости от воздействующих на него различных факторов (механических нагрузок, температуры, типа растворителя и др.) может находиться в аморфном или кристаллическом состоянии, образовывать различные надмолекулярные структуры.

Особенности полимеров, влияющие на свойства, отчетливо видны при рассмотрении термомеханической кривой, показывающей зависимость величины деформации полимера от температуры при постоянной нагрузке (рис. 1.4). В общем случае на термомеханической кривой можно выделить три области, соответствующие стеклообразному, высокоэластическому и вязкотекучему состояниям.

Первый участок характеризует полимеры как обычные твердые тела. В этом состоянии полимеры напоминают силикатные стекла, поэтому состояние полимера в этой области называют стеклообразным, а температуру, ниже которой полимер ведет себя как твердое вещество, — температурой стеклования ($T_с$). Температура стеклования зависит от строения полимерных цепей и сил межмолекулярного взаимодействия. Ниже $T_с$ полимерные цепи и их сегменты неспособны к взаимному перемещению. Если переход в стеклообразное состояние произошел достаточно быстро и полимерные цепи не успели занять энергетически выгодные положения, в полимере могут возникнуть внутренние напряжения, что приводит к ухудшению механических характеристик полимера (прочности, эластичности). В лакокрасочных покрытиях внутренние напряжения могут возникать, например, в результате быстрого испарения растворителя из раствора полимера при температуре ниже $T_с$.

Высокоэластическое состояние присуще лишь полимерам. В температурном интервале от температуры стеклования до температуры текучести ($T_т$) подвижность приобретают только сегменты. Поэтому макромолекулы становятся гибкими и могут изменять конфигурацию под воздействием внешних сил. Температура текучести зависит от строения цепи и величины сегмента, т. е. от ее гибкости. У жесткоцепных полимеров температуры стеклования и текучести могут быть близки, и тогда полимер при температуре выше температуры стеклования сразу переходит в вязкотекучее состояние. При температуре выше $T_т$ полимер представляет собой вязкую жидкость, поскольку макромолекулы уже могут перемещаться целиком. У аморфных полимеров изменения состояний при $T_с$ и $T_т$ происходят постепенно в отличие от скачкообразного изменения у кристаллических полимеров.

1.4. ОСНОВНЫЕ РЕАКЦИИ И СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Образование молекул полимера происходит при химическом взаимодействии низкомолекулярных соединений, называемых мономерами. При таких реакциях образуются цепные макромолекулы (полимерные молекулы).

В зависимости от кинетических закономерностей реакций роста цепи макромолекул различают реакции, протекающие по цепному или ступенчатому механизмам: реакции поликонденсации, полиприсоединения и полимеризации.

1.4.1. Закономерности реакции поликонденсации

Поликонденсация — реакция образования полимера из полифункциональных молекул мономеров, сопровождающаяся выделением низкомолекулярных побочных веществ, возникающих при взаимодействии функциональных групп. Элементарные звенья образующегося соединения отличаются по составу от исходного мономера. Примером может служить образование полиэфира:

$$2HOOC-R-COOH + HO-R'-OH \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows HOOC-R-COO-R'-OOC-R-COOH + 2H_2O,$$

или в общем виде:

$$2aAa + bBb \rightleftarrows aA-B-Aa + 2ab.$$

Поликонденсация протекает по ступенчатому механизму. После каждого акта присоединения мономерной молекулы растущая цепь является вполне устойчивой, и реакция может быть остановлена в любой момент. В приведенном примере были взяты двухфункциональные мономеры, и в результате их взаимодействия образовались линейные полимерные молекулы. Если же ввести в реакцию трехфункциональный мономер, то образуются разветвленные молекулы полимера:

```
4aAa + 2bBb ⇄ aA - B - Aa + 4ab
        |         |
        b         A - Bb - Aa
```

Теоретически рост макромолекул должен прекращаться, когда прореагируют все функциональные группы в молекулах мономеров и образуется одна макромолекула. Практически продукт поликонденсации состоит из достаточно большого числа молекул, отличающихся друг от друга по молекулярной массе (т. е. по степени полимеризации). Это объясняется обратимостью реакции поликонденсации, уменьшением подвижности макромолекул с увеличением их молекулярной массы, протеканием деструкционных процессов. Для того чтобы сдвинуть равновесие реакции в сторону образования полимера, необходимо постоянно удалять из реакционной массы низкомолекулярный продукт. Однако, если константа равновесия достаточно велика, в этом нет необходимости (например, реакция формальдегида с фенолами, карбамидом, аминами). Средняя степень полимеризации $\bar{x}$ имеет следующую зависимость от константы равновесия:

$$\bar{x} = \sqrt{k/n},$$

где n — число молекул побочного продукта, приходящееся на одно мономерное звено.

Степень расходования функциональных групп при реакции поликонденсации называется полнотой, или глубиной, поликонденсации. Между степенью полимеризации $\bar{x}$ и глубиной реакции p существует математическая зависимость, выведенная Карозерсом:

$$p = 2/f - 2/(\bar{x}f),$$

где f — число функциональных групп, приходящихся в среднем на одну молекулу мономера.

После преобразования уравнение Карозерса имеет вид:

$$\bar{x} = 2/(2 - pf),$$

т. е. степень полимеризации возрастает с увеличением полноты реакции p.

Из рассмотрения уравнения Карозерса можно сделать некоторые выводы о характере протекания реакции поликонденсации.

1. Если исходные мономеры содержат по одной функциональной группе ($f=1$) и полнота реакции $p=1$, высокомолекулярное соединение не образуется:

$$\bar{x} = 2/(2 - 1 \cdot 1) = 2.$$

К такому же выводу можно придти из чисто химических соображений.

2. При реакции между эквимольными количествами бифункциональных мономеров образование высокомолекулярного соединения возможно лишь в том случае, когда реакция практически доведена до конца:

$$f = (2 + 2)/2 = 2.$$

Из уравнения Карозерса получаем:

$$p = 2/2 - 2/(2\bar{x}) = 1 - 1/x.$$

Это означает, что при степени полимеризации $\bar{x}=10$ необходимо, чтобы реакция прошла на 90% ($p=1-1/10=0{,}9$). При завершении реакции на 99,8% ($p=0{,}998$) может быть достигнута степень полимеризации $\bar{x}=500$:

$$p = 1 - 1/500 = 0{,}998.$$

3. Введение монофункциональных соединений в реакционную массу, содержащую многофункциональные мономеры, приводит к снижению степени полимеризации $\bar{x}$.

Рассмотрим реакцию двухосновной кислоты и двухатомного спирта с различными количествами одноосновной кислоты. Как мы уже знаем, реакция проходит до конца и $p=1$.

Возьмем исходную смесь мономеров следующего состава:
двухосновной кислоты ($HOOC—R_1—COOH$) — 10 моль
двухатомного спирта ($HO—R_2—OH$) — 10 моль
одноосновной кислоты ($R_3—COOH$) — 1 моль
Средняя функциональность такой смеси f составит:

$$f_1 = \frac{2 \cdot 10 + 2 \cdot 10 + 1 \cdot 1}{10 + 10 + 1} = \frac{41}{21}.$$

Степень полимеризации $\bar{x}$ равна:

$$\bar{x} = \frac{2}{2 - 41/21} = 42.$$

Если увеличить содержание одноосновной кислоты вдвое, то

$$f_2 = \frac{2 \cdot 10 + 2 \cdot 10 + 1 \cdot 2}{10 + 10 + 2} = \frac{42}{22},$$

$$\bar{x} = \frac{2}{2 - 42/22} = 22$$

Из этого примера видно, что увеличение мольного содержания $R_3—COOH$ с 4,8 до 9,1 приводит к снижению степени полимеризации почти вдвое.

В уравнении Карозерса не учитывается ряд особенностей процесса поликонденсации, например соотношение компонентов, полидисперсность и др. Проследим влияние соотношения компонентов при взаимодействии двух бифункциональных соединений. При мольном соотношении aAa : bBb = 3 : 4

$$3aAa + 4bBb \rightleftarrows bB-A-B-A-B-A-Bb + 6ab,$$

а при aAa : bBb = 2 : 3 получим:

$$2aAa + 3bBb \rightleftarrows bB-A-B-A-Bb + 4ab$$

Таким образом, увеличение избытка мономера bBb во втором случае приводит к уменьшению молекулярной массы полимера.

На скорость реакции поликонденсации влияет концентрация мономеров и температурный режим. С увеличением концентрации мономеров и повышением температуры скорость реакции возрастает. При этом становится более вероятным взаимодействие растущих цепей макромолекул, а следовательно, и увеличение молекулярной массы полимера. Однако в этих условиях ускоряются процессы деполимеризации низкомолекулярными веществами (избыточным мономером, низкомолекулярным продуктом реакции), а также возможно изменение химической природы функциональных групп (декарбоксилирование, окисление аминогрупп, отщепление аммиака и др.). Но повышение температуры способствует также и более быстрому удалению низкомолекулярного продукта реакции. Таким образом, от выбора рецептуры исходной смеси мономеров и технологического режима зависят свойства получаемого полимера.

1.4.2. Технологические способы проведения поликонденсации

Процесс поликонденсации можно проводить в блоке (расплаве мономеров), в растворе, в эмульсии и на поверхности раздела фаз (межфазная поликонденсация).

Блочная поликонденсация проводится при температурах, превышающих температуру плавления мономеров примерно на 15—20 °С (обычно в пределах 100—280 °С). Достоинствами этого метода являются простота аппаратурного оформления процесса, возможность проведения реакции между мономерами с пониженной химической активностью, более высокие скорость реакции и выход полимера.

К недостаткам этого способа можно отнести повышенные энергетические затраты (расплавление продуктов, более высокая температура процесса), трудности при перемешивании вследствие возрастания вязкости, что способствует возникновению местных перегревов. В таких условиях могут протекать различные побочные реакции с образованием продуктов, окрашивающих полимер в темный цвет. Кроме того, из вязкой массы затрудняется выделение низкомолекулярного продукта, что в конечном итоге сказывается на молекулярной массе полимера, особенно при низких значениях констант равновесия реакций.

Поликонденсация в растворе — менее энергоемкий процесс, чем блочная поликонденсация. При этом обеспечивается лучший теплообмен и облегчается перемешивание реакционной массы, в результате чего возможность протекания побочных реакций разложения мономеров уменьшается. Поскольку низкомолекулярным продуктом реакции в большинстве случаев является вода, в качестве среды обычно подбирают растворители, образующие с водой азеотропные смеси, что облегчает удаление воды из сферы реакции.

Растворитель также влияет на конформации макромолекул. Например, если образующийся в результате поликонденсации полимер плохо растворяется в выбранном растворителе, полимер имеет глобулярное строение.

Поликонденсация в растворе характеризуется более низкой скоростью, чем поликонденсация в блоке, и более сложным аппаратурным оформлением. Этот метод достаточно широко используется в тех случаях, когда конечным продуктом производства является раствор полимера, или когда впоследствии не требуется полное удаление растворителя из полимера.

Межфазная поликонденсация протекает на поверхности раздела фаз вблизи поверхности, разделяющей раствор мономера в не смешивающемся с водой растворителе и водный раствор второго мономера. На поверхности раздела фаз практически моментально образуется пленка полимера, после чего реакция замедляется. Если эту пленку непрерывно удалять, реакция продолжается до полного израсходования мономера. При перемешивании полимер получается в виде порошка, а в случае подачи струи одного компонента в раствор другого — в виде волокна. Методом межфазной поликонденсации можно

синтезировать полимеры, которые трудно или невозможно получить обычными методами, например теплостойкие волокнистые материалы.

Эмульсионная поликонденсация также протекает в двухфазной системе, но при этом основная реакция проходит в органической фазе эмульсии. Этот метод целесообразно применять, когда оба мономера нерастворимы в воде.

1.4.3. Реакции полиприсоединения (миграционная полимеризация)

Реакция полиприсоединения протекает по ступенчатому механизму, т.е. после каждого акта присоединения мономерной молекулы растущая цепь, так же как и при поликонденсации, является вполне устойчивой. Процесс полимеризации протекает за счет миграции (перемещения) атома водорода от молекулы мономера к молекуле растущей цепи. В отличие от реакции поликонденсации при полиприсоединении не происходит выделения низкомолекулярных продуктов. Следует отметить, что, как и в случае поликонденсации, полиприсоединение возможно между многофункциональными соединениями.

Примером реакции полиприсоединения является образование полиуретанов из изоцианатов и гликолей:

$$\underset{\text{гликоль}}{HO{-}R{-}OH} + \underset{\text{диизоцианат}}{O{=}C{=}N{-}R'{-}N{=}C{=}O} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow HO-R-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH-R'-N=C=O \xrightarrow{HO-R-OH}$$

$$\longrightarrow \underset{\text{полиуретан}}{HO-R-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH-R'-NH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-R-OH}$$

Необходимым условием получения полимера, аналогично поликонденсации, является наличие не менее двух функциональных групп в молекулах мономеров. В этом случае образуются линейные полимеры. Если один из мономеров имеет три или более функциональных групп, получаются сетчатые полимеры.

Молекулярная масса полимера зависит от соотношения компонентов и температуры реакции. При эквивалентном соотношении гликоля и диизоцианата на одну гидроксильную группу приходится одна изоцианатная. В этом случае рост цепи прекращается в результате израсходования обоих мономеров или побочных реакций функциональных групп.

При избытке одного из мономеров рост цепи прекращается, как только израсходуется компонент, взятый в недостаточном количестве:

$$3HO-R-OH + 2O=C=N-R'-N=C=O \rightarrow$$

$$\rightarrow HO-R-O-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-NH-R'-NH-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-O-R-$$

$$-O-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-NH-R'-NH-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-O-R-OH$$

Таким образом, максимальная молекулярная масса достигается при эквивалентном соотношении мономеров. На практике для обрыва цепи применяют одноатомные спирты или другие монофункциональные соединения с подвижным атомом водорода.

1.4.4. Закономерности реакции полимеризации

Полимеризацией называется реакция соединения нескольких молекул, при которой элементарные звенья образующегося полимера не отличаются по составу от исходных мономеров.

Реакция, при которой полимеризуются молекулы одного мономера, называется *гомополимеризацией*, а продукт реакции — *гомополимером:*

$$-CH_2-\underset{Cl}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{Cl}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{Cl}{\underset{|}{CH}}-$$

Если в реакцию полимеризации вступают молекулы двух или более различных мономеров, то такая реакция называется *сополимеризацией*, а продукт реакции — *сополимером*:

$$CH_2-\underset{COOH}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{COOCH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{COOH}{\underset{|}{CH}}-$$

В реакцию полимеризации вступают молекулы мономера с кратными связями ($C{=}C$; $C{=}O$; $C{\equiv}N$; $C{\equiv}C$ и т. п.). На практике обычно используются соединения с кратными углерод-углеродными связями. Простейшим представителем таких мономеров является этилен ($CH_2{=}CH_2$). Введение в молекулу этилена различных заместителей влияет на его реакционную способность. С увеличением асимметрии молекулы мономера, как правило, снижается прочность связи между углеродными атомами. Так, пропилен $CH_2{=}CH{-}CH_3$ легче полимеризуется, чем этилен.

Большое значение имеет пространственное расположение заместителей и их объем. В том случае, когда заместитель велик по объему, он частично экранирует двойную связь, что снижает реакционную способность молекулы. Например, стирол полимеризуется легче, чем несимметричный дифенилэтилен:

$C_6H_5-CH=CH_2$	$(C_6H_5)_2C=CH_2$
стирол	**несимметричный дифенилэтилен**

Реакция полимеризации протекает с разрывом π-связи между атомами углерода; при этом в зависимости от инициирующего агента может происходить г е т е р о л и т и ч е с к и й разрыв π-связи с образованием ионов или г о м о л и т и ч е с к и й — с образованием свободных радикалов:

$$A:B \xrightarrow[\text{резрыв}]{\text{гомолитический}} \dot{A} + \dot{B}$$

свободные радикалы

$$A:B \xrightarrow[\text{разрыв}]{\text{гетеролитичеокий}} A^- + B^+$$

ионы

В зависимости от того, как происходит разрыв π-связи, различают радикальную и ионную полимеризации. Независимо от типа реакции полимеризации процесс соединения мономерных молекул происходит в три стадии.

Для начала собственно полимеризации необходимо образование активных центров; эта стадия называется *инициированием.* Затем протекает реакция роста цепи. Обычно этот процесс экзотермичен и проходит с большой скоростью по цепному механизму.

Процесс прерывания роста цепи может происходить по разным механизмам в зависимости от условий проведения полимеризации. Более подробно он будет рассмотрен ниже при описании радикальной и ионной полимеризации.

Радикальная полимеризация

Схему радикальной полимеризации можно представить следующим образом:

инициирование

$$\dot{R} + CH_2=\underset{X}{\underset{|}{CH}} \longrightarrow R-CH_2-\underset{X}{\underset{|}{\dot{C}H}}$$

свободный радикал   **мономер**

рост цепи

$$R-CH_2-\dot{C}H(X) + CH_2=CH(X) \longrightarrow R-CH_2-CH(X)-CH_2-\dot{C}H(X)$$

макрорадикал

обрыв цепи

$$R-(CH_2-CH(X))_n-CH_2-\dot{C}H(X) + \dot{R} \longrightarrow R-(CH_2-CH(X))_n-CH_2-CH(X)-R$$

нейтральная макромолекула

Для того чтобы выявить влияние различных факторов на процесс радикальной полимеризации, рассмотрим каждую стадию отдельно.

Инициирование. Образование первичных свободных радикалов, называемое инициированием, может протекать при воздействии тепла, света, радиоактивного излучения, электрического тока и специальных веществ (инициаторов). В настоящее время для проведения полимеризации наиболее широко применяются инициаторы, поскольку в этом случае появляется возможность влиять на строение образующихся макромолекул.

При термической полимеризации (инициирование под действием тепла) с повышением температуры могут протекать реакции окисления и деструкции, что отрицательно сказывается на свойствах полимера.

Образование свободных радикалов под действием света (фотохимическая полимеризация) происходит в результате поглощения молекулой мономера кванта света и перехода ее в состояние свободного радикала. Скорость фотохимической полимеризации зависит от природы и интенсивности излучения и не зависит от температуры. Этот вид полимеризации применяется для отверждения некоторых лаковых покрытий.

При химическом инициировании используются вещества, способные в определенных условиях распадаться на свободные радикалы. Чаще всего с этой целью применяются распадающиеся при нагревании пероксиды, гидропероксиды органических веществ, азосоединения. Например, пероксид бензоила распадается на свободные радикалы:

$$C_6H_5-C(=O)-O-O-C(=O)-C_6H_5 \longrightarrow 2C_6H_5CO\dot{O} \longrightarrow 2\dot{C}_6H_5 + 2CO_2$$

а гидропероксид изопропилбензола — по реакции:

$$C_6H_5-C(CH_3)_2-O-OH \longrightarrow C_6H_5-C(CH_3)_2-\dot{O} + \dot{O}H$$

Некоторые пары свободных радикалов могут соединяться друг с другом (рекомбинировать). В этом случае они не выполняют функцию инициаторов. Долю участвующих в инициировании свободных радикалов определяет эффективность инициирования. Разложение инициаторов значительно ускоряется при нагревании, что видно из приведенных ниже данных:

Инициатор	Температура, °C	Период полураспада, ч
Пероксид бензоила	70	13
	100	0,4
Гидропероксид изопропилбензола	130	113
	160	9

Реакция инициирования является определяющей стадией, поскольку она самая продолжительная и энергоемкая по сравнению с последующими стадиями.

При введении в реакционную среду соединений металлов с переменной валентностью распад инициатора на свободные радикалы может происходить при обычных температурах (или даже ниже 0 °C) по реакции:

$$Fe^{2+} + ROOH \rightleftarrows Fe^{3+} + R\dot{O} + OH^{-}$$

С целью регенерации ионов Fe^{2+} в окислительно-восстановительные инициирующие системы вводят специальные восстановители (диоксималеиновую и аскорбиновую кислоты, глюкозу, альдегиды и др.). Кроме солей железа можно применять соли меди, кобальта и других поливалентных металлов. При использовании таких окислительно-восстановительных систем требуется строго соблюдать соотношение компонентов во избежание замедления процесса полимеризации. Применение окислительно-восстановительных систем дает возможность получать полимеры с высокой регулярностью макроцепи и невысокой степенью полидисперсности.

Рост цепи является процессом последовательного и многократного присоединения мономера к растущему радикалу. В конце растущей цепи, как было показано на схеме радикальной полимеризации, после каждого акта присоединения мономера образуется неспаренный электрон, и растущая цепь является по существу макрорадикалом. Поскольку макрорадикалы чрезвычайно активны, реакция роста цепи протекает с большой скоростью. Реакция экзотермична, причем тепловой эффект ее зависит от природы мономера.

Обрыв цепи. Теоретически реакция должна закончиться после израсходования мономерных молекул. Однако на практике получают полимеры с определенной степенью полидисперсности, т. е. образуются макромолекулы разной длины. Прекра-

щение роста цепи может происходить в результате рекомбинации растущих макрорадикалов, диспропорционирования и передачи цепи.

Рекомбинация протекает при соединении двух растущих макрорадикалов:

$$R-(CH_2-\underset{X}{C}H)_n-CH_2-\underset{X}{\dot{C}}H+\underset{X}{\dot{C}}H-CH_2-(\underset{X}{C}H-CH_2)_m-R\longrightarrow$$

$$\longrightarrow R-(CH_2-\underset{X}{C}H)_n-CH_2-\underset{X}{C}H-\underset{X}{C}H-CH_2-(\underset{X}{C}H-CH_2)_m-R$$

При условии преимущественного прохождения рекомбинации образуются полимеры с большой молекулярной массой.

При диспропорционировании происходит насыщение свободной связи макрорадикала подвижным атомом другой растущей молекулы.

$$R-(CH_2-\underset{X}{C}H)_n-CH_2-\underset{X}{\dot{C}}H+\underset{X}{\dot{C}}H-CH_2-(\underset{X}{C}H-CH_2)_m-R\longrightarrow$$

$$\longrightarrow R-(CH_2-\underset{X}{C}H)_n-CH=\underset{X}{C}H+H_2\underset{X}{C}-H_2C-(\underset{X}{C}H-CH_2)_m-R$$

При диспропорционировании образуются макромолекулы с меньшей молекулярной массой, чем при рекомбинации.

При передаче цепи происходит передача энергии макрорадикала неактивной молекуле, например молекуле растворителя или примесей, содержащихся в реакционной массе:

$$R-(CH_2-\underset{X}{C}H)_n-CH_2-\underset{X}{\dot{C}}H+HR'\longrightarrow$$

$$\longrightarrow R-(CH_2-\underset{X}{C}H)_n-CH_2-\underset{X}{C}H_2+\dot{R}'$$

Свободный радикал $\dot{R}'$ может начинать новую цепь, а растущая цепь полимера теряет свою активность и прекращает рост.

Передача цепи может происходить и через полимер. При этом неспаренный электрон появляется в середине цепи, и тогда

происходит разветвление макромолекулы:

$$R-(CH_2-\underset{X}{C}H)_n-R+\dot{R}'\longrightarrow$$

$$\longrightarrow R-(CH_2-\underset{X}{C}H)_m-\dot{C}H-\underset{X}{C}H-(CH_2-\underset{X}{C}H)_k-R+R'H$$

Реакция передачи цепи может быть использована для регулирования молекулярной массы полимера. Добавляя в реакционную массу вещества, содержащие подвижный атом водорода или галогена, можно добиться преимущественного протекания реакции передачи цепи на молекулы добавок. В таких условиях образуются полимеры с весьма низкой молекулярной массой (число звеньев полимерной цепи не превышает нескольких десятков). Процесс получения таких полимеров в присутствии веществ, обрывающих макроцепь, называется *теломеризацией*.

Способность некоторых веществ обрывать цепь и прекращать полимеризацию широко используется для предотвращения полимеризации при хранении мономеров.

Следует подчеркнуть, что описанные стадии полимеризации протекают в массе, накладываясь друг на друга во времени, и условия их протекания различны. Так, при повышении температуры ускоряется инициирование, но одновременно ускоряются процессы деструкции, что приводит к повышению полидисперсности полимера. Увеличение концентрации активных центров (свободных радикалов) приводит к уменьшению молекулярной массы полимера. Зависимость средней степени полимеризации $\bar{X}$ от концентрации инициатора $C_и$ и мономера $C_м$ выражается уравнением:

$$\bar{X}=kC_м/C_и$$

Окислительная полимеризация является частным случаем радикальной полимеризации и протекает в тех веществах, молекулы которых легко взаимодействуют с кислородом воздуха. В лакокрасочных производствах этот вид полимеризации часто используется при получении пленкообразователей, содержащих жирные кислоты растительных масел, и поэтому требует более подробного рассмотрения.

Кислород может присоединяться к α-метиленовой группе ненасыщенной молекулы либо по месту двойной связи с обра-

зованием соответственно гидропероксидных или пероксидных соединений:

$$\cdots-CH_2-CH=CH-CH_2-\cdots+O_2 \rightarrow \begin{cases} \cdots-CH_2-CH=CH-\underset{OOH}{\underset{|}{CH}}-\cdots \\ \cdots-CH_2-\underset{O-}{\underset{|}{CH}}-\underset{-O}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\cdots \end{cases}$$

Последними исследованиями окислительной полимеризации установлено, что эта реакция преимущественно протекает при образовании гидропероксидов. Такие гидропероксиды неустойчивы и разлагаются с образованием свободных радикалов, инициирующих цепь:

$$ROOH \rightarrow R\dot{O}+\dot{O}H$$

Возможно также образование и других видов свободных радикалов: $\dot{R}$, $RO\dot{O}$.

Обрыв цепи за счет рекомбинации растущей макромолекулы может происходить несколькими путями:

$$\dot{R}+\dot{R}\rightarrow R-R$$

$$\dot{R}+R\dot{O}\rightarrow R-O-R$$

$$\dot{R}+RO\dot{O}\rightarrow R-O-O-R$$

$$2R\dot{O}\rightarrow R-O-O-R$$

В результате этих реакций молекулы ненасыщенных кислот растительных масел оказываются связанными между собой связями —C—C—, —C—O—C— и —C—O—O—C—, например:

$$\cdots-\underset{\dot{O}}{\underset{|}{CH}}-CH=CH-\cdots+\cdots-\dot{C}H-CH=CH-\cdots \rightarrow$$

$$\rightarrow \begin{matrix}\cdots-CH-CH=CH-\cdots \\ | \\ O \\ | \\ \cdots-CH-CH=CH-\cdots\end{matrix}$$

Степень разветвления полимерных молекул зависит от глубины протекания процесса окисления, числа и расположения двойных связей в молекулах мономера. Так, вещества, содержащие сопряженные двойные связи, —CH=CH—CH=CH—, легче подвергаются окислительной полимеризации, чем соединения с изолированными связями —CH=CH—CH_2—CH= =CH—.

Ионная полимеризация протекает по гетеролитическому механизму. При ионной полимеризации в качестве инициирующих агентов используются полярные соединения (катализаторы), вызывающие разрыв ненасыщенных связей между углеродными атомами, связей углерод — кислород или раскрытие гетероциклов, содержащих кислород, азот или серу. Таким образом по ионному механизму можно проводить полимеризацию различных мономеров, не полимеризующихся по радикальному механизму.

При ионной полимеризации в зависимости от характера катализатора растущая цепь является либо катионом, либо анионом. Соответственно различают катионную и анионную полимеризацию.

Катионная полимеризация. Катализаторами катионной полимеризации могут быть разнообразные соединения, являющиеся сильными акцепторами электронов или электронных пар, например сильные протонные кислоты H_2SO_4, $HClO_4$, H_3PO_4 или апротонные кислоты (кислоты Льюиса) — BF_3, $AlBr_3$, $TiCl_4$ и др.

При использовании в качестве катализаторов сильных протонных кислот протон (H^+) атакует атом углерода с более высокой электронной плотностью:

$$\underset{\text{катализатор}}{HA}+\underset{\text{мономер}}{CH_2=CHR} \rightarrow \underset{\text{карбкатион}}{CH_3-\overset{+}{C}HR}+\underset{\text{противоион}}{A^-}$$

В присутствии таких катализаторов можно проводить полимеризацию разнообразных мономеров, однако молекулярная масса получаемых полимеров не превышает нескольких тысяч. Кислоты Льюиса также катализируют полимеризацию различных мономеров, но в их присутствии возможно образование полимеров с более высокой молекулярной массой.

В присутствии кислот Льюиса реакция инициирования начинается с взаимодействия катализатора с веществами, имеющими подвижный атом водорода, так называемыми *сокатализаторами* (вода, протонные кислоты, спирты, алкилгалогениды и др.):

$$BF_3+HA \rightleftarrows \underset{\text{сильная кислота}}{H^+[ABF_3]^-}$$

3*

Образование иона карбония (карбкатиона) происходит при присоединении протона (H^+) к молекуле мономера:

$$CH_2=\underset{X}{\underset{|}{C}}H + H^+[ABF_3]^- \longrightarrow CH_3-\underset{X}{\underset{|}{\overset{+}{C}}}H + [ABF_3]^-$$

ион карбония — противоион

Рост цепи осуществляется путем внедрения мономера между противоионами активного центра, при этом происходит перемещение положительного заряда к концу растущей цепи с образованием растущего карбкатиона, в поле которого находится противоион $[ABF_3]^-$:

$$CH_3-\underset{X}{\underset{|}{\overset{+}{C}}}H\;[ABF_3]^- + CH_2=\underset{X}{\underset{|}{C}}H \longrightarrow CH_3-\underset{X}{\underset{|}{C}}H-CH_2-\underset{X}{\underset{|}{\overset{+}{C}}}H\;[ABF_3]^-$$

Обрыв цепи может происходить в результате отщепления катализатора или комплексной кислоты:

$$CH_3-\underset{X}{\underset{|}{C}}H-[-CH_2-\underset{X}{\underset{|}{C}}H-]_n-CH_2-\underset{X}{\underset{|}{\overset{+}{C}}}H\;[ABF_3]^- \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH_3-\underset{X}{\underset{|}{C}}H-[-CH_2-\underset{X}{\underset{|}{C}}H-]_n-CH_2-\underset{X}{\underset{|}{C}}HA + BF_3$$

$$\longrightarrow CH_3-\underset{X}{\underset{|}{C}}H-[-CH_2-\underset{X}{\underset{|}{C}}H-]_n-CH=\underset{X}{\underset{|}{C}}H + HABF_3$$

Регенерированный катализатор может продолжить инициирование не вступивших в реакцию мономерных молекул. Скорость описанной реакции обрыва цепи зависит от природы катализатора.

При катионной полимеризации возможна реакция передачи цепи на мономер:

$$CH_3-\underset{X}{\underset{|}{C}}H-\left[-CH_2-\underset{X}{\underset{|}{C}}H-\right]_n-CH_2-\underset{X}{\underset{|}{\overset{+}{C}}}H\;[ABF_3]^- + CH_2=\underset{X}{\underset{|}{C}}H \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH_3-\underset{X}{\underset{|}{C}}H-\left[-CH_2-\underset{X}{\underset{|}{C}}H-\right]_n-CH=\underset{X}{\underset{|}{C}}H + CH_3-\underset{X}{\underset{|}{\overset{+}{C}}}H\;[ABF_3]^-$$

В отличие от радикальной при катионной полимеризации невозможна рекомбинация макрокатионов, поскольку они имеют одинаковые заряды. К особенностям катионной полимеризации можно отнести также независимость молекулярной массы полимера от концентрации мономера и снижение ее при наличии в мономерной смеси сокатализатора (вследствие ускорения стадии инициирования).

Катионную полимеризацию обычно проводят при низких (отрицательных) температурах, поскольку она проходит с большой скоростью. В качестве реакционной среды используют слабополярные растворители (дихлорэтан, метилхлорид, хлорбензол и т. д.).

Анионная полимеризация. Полимеризация по анионному механизму проходит в том случае, когда концевой атом растущей полимерной цепи представляет собой карбанион, т. е. имеет отрицательный заряд.

Анионная полимеризация характерна для мономеров с электроноакцепторными заместителями (например, стиролом).

В качестве катализаторов анионной полимеризации можно использовать металлалкилы (металлоорганические соединения), алкоксиды (алкоголяты) и амиды металлов, основания.

Активный центр образуется при взаимодействии полярного соединения основного характера с непредельной связью мономера:

$$CH_2=\underset{X}{\underset{|}{C}}H + MeR \longrightarrow R-CH_2-\underset{X}{\underset{|}{\bar{C}}}H + Me^+$$

Реакция роста цепи происходит, как и при катионной полимеризации, с переносом заряда на конец растущей полимерной цепи. Обрыв цепи при анионной полимеризации может происходить путем переноса гидрид-иона (H^-) с конца растущей цепи на противоион:

$$CH_3-(CH_2)_n-CH_2-\bar{C}H_2+[R_2Al]^+ \longrightarrow$$

противоион

$$\longrightarrow RAlH + CH_3-(CH_2)_n-CH=CH_2$$

Образовавшийся алкилгидрид алюминия способен присоединяться к молекуле мономера, начиная новую цепь. Таким образом, происходит передача цепи через мономер. Аналогичным образом может происходить передача цепи через молекулу активного растворителя. К полной гибели активного центра приводит отщепление галогена:

$$\cdots-\underset{Cl}{\underset{|}{C}}H-\bar{C}H_2\;Me^+ \longrightarrow \cdots-CH=CH_2 + MeCl$$

Вследствие этого при полимеризации винилхлорида, хлоропрена и других соединений в присутствии металлалкилов реакция завершается задолго до израсходования всего мономера.

Особенностью анионной полимеризации является возможность влиять на скорости реакций инициирования, роста и обрыва цепи путем подбора катализаторов и растворителей, в среде которых проводится полимеризация. В том случае, когда анионная полимеризация ненасыщенных углеводородов проводится в условиях, исключающих обрыв цепи, после полного израсходования мономера на концах полимерных цепей будет сохраняться активный анионный центр, способный к дальнейшей полимеризации. Такие устойчивые макроанионы называют «живущими» полимерами. Если к такому полимеру добавить мономер, реакция полимеризации продолжается.

При получении живущих полимеров появляется возможность целенаправленного влияния на строение молекулы полимера. Во-первых, вводя в реакционную массу определенные вещества — обрыватели цепи, можно получать полимеры с необходимыми концевыми группами (—OH, —COOH, $—NH_2$ и др.); во-вторых, добавляя в живущий полимер другой мономер в определенных количествах, можно получать блок-сополимеры заданного состава.

Скорость анионной полимеризации превышает скорость радикальной в $10^4—10^7$ раз. Высокая чувствительность анионных систем даже к небольшим количествам примесей веществ, способных разрушать активные центры, несколько ограничивает промышленное применение этого способа. Несмотря на это, по ионному механизму получают синтетические каучуки, проводят полимеризацию капролактама, формальдегида и т. д.

Ионно-координационная полимеризация. В настоящее время установлено, что стереорегулярные полимеры можно получать полимеризацией по различным механизмам (радикальный, катионный, анионный). Это зависит от условий, при которых перед присоединением к растущей цепи каждая молекула мономера ориентирована определенным образом.

Стереорегулярные полимеры обычно получают путем координационно-анионной полимеризации, при которой перед присоединением к активному центру мономер образует координационный комплекс с катализатором. Катализаторы координационно-анионной полимеризации разнообразны и индивидуальны для каждого мономера. Наиболее распространенными являются каталитические системы Циглера — Натта.

1.4.5. Технологические способы проведения полимеризации

Процессы полимеризации обычно проводят следующими способами: в блоке (в массе мономера), в растворе и дисперсии.

Выбор способа определяется механизмом полимеризации, свойствами исходных мономеров и образующихся полимеров

(растворимость, вязкость и др.) и требованиями, предъявляемыми к готовому продукту (молекулярная масса, полидисперсность, агрегатное состояние и т. д.).

Блочная полимеризация проводится в среде мономера в отсутствие специально введенных растворителей. Этим способом можно вести полимеризацию по радикальному, ионному и ионно-координационному механизму.

Полимер, полученный в результате блочной полимеризации, содержит минимальное количество примесей. При использовании этого способа обеспечивается высокий выход готового продукта и не требуется сложное аппаратурное оформление. Однако при проведении процесса возникает ряд технологических трудностей, обусловленных плохим тепло- и массообменом вследствие увеличения вязкости реакционной массы в процессе полимеризации. Неоднородность температурного режима в различных точках реакционной массы способствует получению полимеров с высокой степенью полидисперсности.

Полимеризация в растворе (лаковый способ) проводится в жидкой фазе (раствор в органическом растворителе) по радикальному, ионному и ионно-координационному механизмам.

При радикальной полимеризации природа растворителя оказывает влияние на скорость реакции передачи цепи на молекулу растворителя, а следовательно, влияет и на молекулярную массу полимера. Степень полимеризации также зависит от концентрации мономера: в слабоконцентрированных растворах она снижается.

При ионной полимеризации большое влияние на процесс оказывает полярность растворителя, поскольку активным центром является ионная пара и макроион.

Преимуществом полимеризации в растворе является возможность более интенсивного отвода тепла благодаря невысокой вязкости реакционной массы, что способствует получению полимера с небольшой степенью полидисперсности. Выделение готового продукта из раствора экономически невыгодно, поэтому лаковый способ обычно применяют в тех случаях, когда полимер необходимо получить в виде раствора.

Полимеризация в дисперсии является гетерофазным процессом; ее можно проводить в водной и органической фазах. Чаще в качестве дисперсионной среды используют воду. Диспергирование мономера в воде осуществляется путем интенсивного перемешивания в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ), стабилизирующих дисперсию. В зависимости от природы ПАВ, инициаторов и соотношения компонентов дисперсии различают эмульсионную и суспензионную полимеризацию.

При *эмульсионной* полимеризации в качестве ПАВ используют мыла жирных кислот и канифоли, сульфонаты с ал-

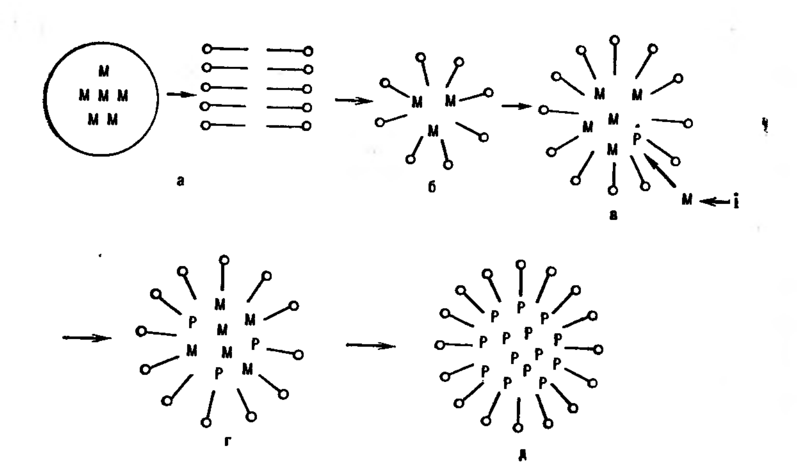


Рис. 1.5. Механизм эмульсионной полимеризации:
а — диффузия мономера в мицеллу эмульгатора; *б* — солюбилизированный эмульгатором мономер; *в* — мономерная мицелла со свободным радикалом; *г* — полимер-мономерная частица; *д* — частица латекса

кильными органическими цепями и другие соединения. От правильного подбора ПАВ для данной системы зависит не только характер протекания полимеризации, но и агрегативная устойчивость полученной дисперсии полимера.

В качестве инициаторов преимущественно используют неорганические пероксиды и гидропероксиды, а также окислительно-восстановительные инициирующие системы. Для проведения эмульсионной полимеризации подбирают инициаторы, нерастворимые в мономере.

Дисперсионная среда (вода) обычно составляет 0,3—0,6 от объема системы, а объем эмульгаторов — всего несколько процентов от объема дисперсионной среды.

На первой стадии эмульсионной полимеризации (рис. 1.5) образуются капли мономера размером 1—10 мкм, стабилизированные ПАВ. При избытке эмульгатора образуются мицеллы, состоящие из десятков и даже сотен молекул эмульгатора. При интенсивном перемешивании мономер из капель переходит в мицеллы (солюбилизируется). Поскольку инициатор растворим в воде, свободные радикалы образуются в водной фазе, и реакция полимеризации инициируется в непосредственной близости от мицелл или внутри них. Рост цепи происходит внутри мицелл; при этом капли мономера служат резервом, из которого мономер поступает в мицеллы. С увеличением числа мицелл ПАВ в системе скорость полимеризации возрастает.

По мере протекания полимеризации мицеллы разрушаются и превращаются в частицы полимера, на которых сорбируются молекулы эмульгатора. В результате образуются достаточно стабильные коллоидные системы, называемые *латексами,* размер частиц которых около 0,1 нм. Латексы широко используют для приготовления резиновых смесей и в производстве

вододисперсионных красок. Выделение полимера из латекса осуществляют путем коагуляции дисперсии при введении электролитов. Затем выделенный полимер промывают и сушат.

Эмульсионная полимеризация в водной среде обеспечивает высокую скорость реакции с образованием полимера с большой молекулярной массой. При этом способе можно легко регулировать скорости инициирования, роста и обрыва цепи, что обусловливает возможность проведения процесса при низких температурах (от 0 до —50 °С).

Эмульсионную полимеризацию можно проводить по непрерывному способу с использованием оборудования во взрывобезопасном исполнении. Существенным недостатком процесса является значительное загрязнение полимера остатками эмульгатора, что во многих случаях отрицательно сказывается на эксплуатационных и технологических свойствах полимера.

При суспензионной полимеризации в качестве ПАВ применяют водорастворимые полимеры, например желатин, эфиры целлюлозы, сополимеры акриловой и малеиновой кислот. Иногда используют также некоторые твердые эмульгаторы: высокодисперсные неорганические соли (карбонаты, сульфаты, фосфаты), гидроксиды магния и алюминия, силикаты, каолин. Концентрация полимерных эмульгаторов при суспензионной полимеризации значительно меньше, чем при эмульсионной, и составляет по отношению к мономеру не более 0,5%, а концентрация твердых эмульгаторов — от 0,1 до 1%.

В качестве инициаторов используют растворимые в мономере вещества: пероксид бензоила, гидропероксид кумола и т. п.

При интенсивном перемешивании образуется дисперсия мономера, стабилизированная ПАВ. Капли мономера в таких системах имеют размер от 0,1 до 5 мм.

Суспензионная полимеризация представляет собой разновидность блочной полимеризации, поскольку инициирование и рост цепи происходят в каплях мономера, являющихся как бы «микроблоками». Благодаря малым размерам этих микроблоков, а также возможности интенсивного перемешивания водной дисперсии исключаются местные перегревы, что, в свою очередь, способствует повышению скорости процесса и получению полимера с высокой молекулярной массой и низкой полидисперсностью.

При суспензионной полимеризации полимер образуется в виде гранул размером 20—150 мкм. Выделение полимера обычно производят центрифугированием после отгонки остаточного мономера под вакуумом.

Метод суспензионной полимеризации широко используется для получения порошкообразных полимеров (поливинилхлорид, полистирол и др.).

1.5. РАСТВОРЫ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Большинство лакокрасочных материалов, используемых в настоящее время, изготовлены на основе растворов различных полимеров. Поэтому свойства растворов высокомолекулярных соединений были долгое время предметом тщательного изучения.

1.5.1. Природа растворов высокомолекулярных соединений и механизм растворения

Растворы высокомолекулярных соединений ранее относили к коллоидным, поскольку они, подобно коллоидным растворам, характеризовались следующими свойствами: малой скоростью диффузии растворенных частиц и неспособностью их проникать через полунепроницаемую перегородку; медленным течением всех процессов, протекающих в растворе; влиянием малых добавок посторонних веществ на свойства растворов.

Исследованиями Штаудингера, а затем Каргина было доказано, что полимеры образуют истинные растворы. Малая скорость диффузии растворенных частиц, медленное течение всех процессов в растворе были объяснены большими размерами молекул полимеров и особенностями их химического строения.

При растворении низкомолекулярных соединений скорости диффузии растворенного вещества в растворитель и растворителя в растворимое вещество обычно близки по величине, и поэтому растворение происходит быстро.

Скорость диффузии макромолекул значительно меньше, чем скорость диффузии небольших молекул растворителя, поэтому последние гораздо быстрее проникают в полимер, чем макромолекулы в растворитель. Маленькие молекулы растворителя легко проникают между звеньями изогнутых полимерных цепей, раздвигая вначале отдельные их участки, а затем и макромолекулы. Размер полимерного образца начинает увеличиваться в объеме. Этот процесс называется *набуханием*; при этом набухший полимер можно рассматривать как раствор низкомолекулярной жидкости в высокомолекулярной. Диффузия макромолекул в растворитель происходит только после того, когда их цепи будут значительно раздвинуты и взаимодействие между ними ослаблено.

Таким образом, процесс растворения полимера проходит через четыре фазы:

1) присутствуют фаза полимера и фаза растворителя (гетерогенная система);

2) одна фаза представляет собой раствор растворителя в полимере, вторая — растворитель (гетерогенная система);

3) одна фаза является раствором растворителя в полимере, а вторая — раствором полимера в растворителе;

4) обе фазы тождественны в результате все большего проникновения макромолекул в растворитель (гомогенная система).

Растворение с предварительным набуханием характерно для веществ с достаточно большой молекулярной массой, когда велика разница в скоростях диффузии молекул полимера и растворителя.

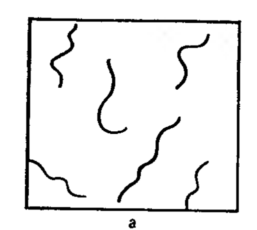
Набухание может быть неограниченное и ограниченное. При неограниченном набухании полимер поглощает растворитель, а затем при той же температуре переходит в раствор, т. е. осуществляются все четыре этапа растворения. При ограниченном набухании процесс останавливается на втором этапе независимо от продолжительности пребывания полимера в растворителе. Однако при повышении температуры некоторые полимеры могут растворяться. Ограниченное набухание при повышенных температурах наблюдается у полимеров сетчатого строения, у которых мостики, прочно связывающие между собой молекулярные цепи, не позволяют им отделяться друг от друга и переходить в раствор. При наличии очень густой жесткой сетки, в которую не может проникнуть растворитель, полимер даже не набухает.

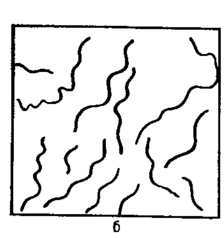
Как уже говорилось выше, растворы полимеров имеют некоторые особенности из-за больших размеров их молекул. Перешедшие в раствор макромолекулы вследствие хаотического движения часто сталкиваются друг с другом, соединяясь под действием межмолекулярных сил в агрегаты (ассоциаты). Наиболее часто встречающееся число молекул в ассоциате называется средней степенью ассоциации. В разбавленных растворах вероятность столкновения мала и растворенный полимер находится в виде отдельных молекул. С увеличением концентрации возрастает и средняя степень ассоциации, которая при некоторой критической концентрации становится настолько большой, что полимер выпадает из раствора.

Ассоциация сильно зависит от температуры, так как при повышении температуры усиливается тепловое движение молекул, что приводит к разрушению ассоциатов.

Ассоциаты высокомолекулярных соединений существенно отличаются от ассоциатов низкомолекулярных веществ тем, что одна и та же макромолекула благодаря своей гибкости может одновременно входить в состав нескольких ассоциатов разными участками (рис. 1.6).

Вследствие малой подвижности макромолекул все процессы в растворах протекают медленно. По этой причине при охлаждении или нагревании (как и при изменении концентрации) равновесная вязкость и степень ассоциации устанавливаются не сразу, а по истечении времени (*время релаксации*). В связи с этим все измерения с целью изучения свойств растворов полимеров должны проводиться не сразу после разбавления или охлаждения (нагревания), а лишь после установления равновесия.


а


б

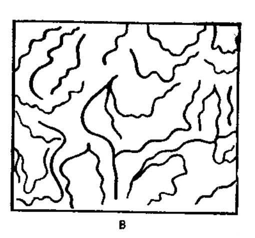

в

Рис. 1.6. Схема межмолекулярного взаимодействия макромолекул:
а — в разбавленных растворах; *б* — в растворах средней концентрации; *в* — в концентрированных растворах

С увеличением концентрации растворов полимеров быстро сокращается среднее расстояние между макромолекулами; вследствие этого растет число ассоциатов и возникают молекулярные сетки. Это явление называется *структурированием раствора*. В результате структурирования увеличивается вязкость, растворы не подчиняются закону Ньютона и Пуазейля. Особенностью этих растворов является зависимость вязкости от интенсивности и продолжительности механического воздействия. При размешивании структурированных растворов происходит частичное разрушение ассоциатов, макромолекулы получают большую свободу перемещения, вследствие чего снижается вязкость. После прекращения перемешивания прежняя вязкость раствора восстанавливается. Уменьшение вязкости раствора при механических воздействиях и восстановление прежней вязкости в спокойном состоянии называется *тиксотропией*.

В зависимости от природы растворителя и полимера тиксотропия растворов полимеров может проявляться в разной степени. Иногда с целью усиления тиксотропии в растворы вводят добавки, усиливающие межмолекулярное взаимодействие полимера.

Свойство тиксотропии имеет большое значение при нанесении лакокрасочных материалов на поверхность. При подготовке краски и при нанесении на поверхность вязкость уменьшается и краска хорошо распределяется по поверхности. Оставаясь в покое, нанесенный слой краски густеет, что уменьшает возможность образования потеков, особенно на вертикальных поверхностях.

1.5.2. Свойства и выбор растворителей

Растворители в лакокрасочной промышленности применяются для придания определенной вязкости лакокрасочному материалу, при которой он хорошо наносится на изделие. Для образо-

вания твердого покрытия растворитель должен быть как можно полнее удален из нанесенной пленки.

Химическая природа растворителя оказывает сильное влияние на его растворяющую способность и свойства получаемых растворов. Истинные растворы полимеров образуются в том случае, когда звенья полимерных цепей и молекулы растворителя близки по полярности. Так, в высокополярных растворителях хорошо растворяются полярные полимеры (фенолоальдегидные олигомеры, поливинилацетали и т. п.). Если растворитель хорошо растворяет многие полимеры, его называют активным (сильным) растворителем. В таких растворителях значительно ослабляется взаимодействие между сегментами макромолекул, и они могут переходить в фибриллярное состояние.

Слабые растворители образуют с полимером истинный раствор только в определенной области концентраций и температур. При изменении одного из этих условий происходит выделение растворенного полимера из раствора.

Из сказанного видно, что растворители избирательно обладают растворяющей способностью. Для каждого полимера можно подобрать свои группы сильных и слабых растворителей.

При изготовлении лакокрасочных материалов часто используют так называемые *разбавители*. К ним относят такие вещества, которые, не растворяя полимер, уменьшают вязкость раствора в сильном растворителе. При достижении определенной концентрации разбавителя в растворе может произойти выделение полимера. Эффективность разбавителя определяется числом разбавления K, характеризующим предел растворимости полимера:

$$K = m_1/m_2,$$

где m_1 и m_2 — соответственно масса разбавителя и растворителя.

Небольшие добавки разбавителя дают возможность повысить активность растворителя (синергизм растворяющей способности). Так, например, растворимость эфиров целлюлозы в ацетатах и ацетоне повышается при добавлении этанола.

Синергизм (усиление) растворяющей способности широко используется в лакокрасочной технологии. Большинство применяемых растворителей в лакокрасочных композициях представляют собой смеси различных органических жидкостей.

При составлении композиций растворителей следует учитывать их способность испаряться. Если необходимо получить однородное прозрачное лаковое покрытие, то самый активный растворитель данной композиции должен иметь самую низкую летучесть. В противном случае при испарении активного растворителя растворимость полимера в разбавителе уменьшится,

и полимер выпадет в осадок. В результате покрытие будет непрозрачным и неоднородным.

Скорость испарения растворителя из пленки имеет большое значение для качества покрытия. Так, при высокой скорости испарения растворителя из лаковой пленки создается большая разница концентраций растворителя в поверхностных и нижних слоях покрытий. В результате пары растворителя, удаляясь из глубинных слоев, могут вызвать образование пузырей на поверхности. При слишком быстром испарении растворителя макромолекулы могут не успеть принять конформации, наиболее выгодные для достижения максимальной прочности покрытия.

При выборе растворителей следует учитывать их санитарно-техническую и пожарную характеристики, поскольку в процессе отверждения покрытия растворитель удаляется в окружающую среду. Большинство органических растворителей токсичны, и в целях защиты воздушного бассейна газовые выбросы из аппаратов должны быть очищены от паров растворителей.

Свойства некоторых растворителей приведены в табл. 1.1.

Таблица 1.1. *Свойства растворителей*

Растворитель	Химическая формула	Плотность, кг/м³	Пределы кипения, °С	Температура вспышки, °С	Пределы взрываемости, % (об.)		Скорость испарения (по диэтиловому эфиру)	Предельно допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны, мг/м³
					нижний	верхний		
Амилацетат	$CH_3COOC_5H_{11}$	870	115—150	25			13	100
Ацетон	CH_3COCH_3	795	56	—18	2,9	13	2,1	200
Бутанол	C_4H_9OH	812	114—118	35	1,8	12	33	10
Бутилацетат	$CH_3COOC_4H_9$	875	110—145	22	1,43	14,7	11,8	200
Бутилцеллозольв	$C_4H_9OCH_2CH_2OH$	903	163—182	61			163	240
Дихлорэтан	CH_2ClCH_2Cl	1260	79—97	13	46	16	3,5	10
Ксилол	$C_6H_4(CH_3)_2$	860	127—159	24	1,0	6,2	13,5	50
Метилацетат	CH_3COOCH_3	970	118—126	42	3,0	14,0	34,5	80
Метилцеллозольв	$CH_3OCH_2CH_2OH$	915	53—60	—8	3,6	12,8	2,2	100
Скипидар	Смесь терпенов	862	153—190	30	0,8	—	—	300
Сольвент:								
каменноугольный	Смесь ароматических углеводородов	875	120—200	—	—	—	27	100
нефтяной	То же	965	135—200	—	1,3	8,0	27	100
Толуол	$C_6H_5CH_3$	870	109—111	5	1,25	6,7	6,1	50
Уайт-спирит (растворитель для лакокрасочной промышленности)	Смесь углеводородов	795	165—200	33	—	—	39—55	100
Циклогексанон	$C_6H_{10}O$	950	150—158	63	0,92	35,0	40,4	10
Четыреххлористый углерод	CCl_4	1600	75—78	Не горит	—	—	3,3	20
Этилацетат	$CH_3COOC_2H_5$	950	70—80	—3	2,28	16,8	2,9	200
Этилцеллозольв	$C_2H_5OCH_2CH_2OH$	932	130—137	40	2,0	15,2	43	200

1.6. ПЛАСТИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

В процессе формирования лакового покрытия могут возникать внутренние напряжения, способствующие формированию малоподвижных надмолекулярных структур. В результате ухудшаются такие свойства покрытия, как прочность, эластичность и адгезия. Снижение температуры стеклования полимеров дает возможность улучшить эти свойства.

С этой целью к полимеру добавляют компонент с более низким значением $T_с$ и $T_{пл}$, называемый *пластификатором*. Он должен хорошо совмещаться с полимером, образуя с ним истинный раствор, прочно и продолжительное время удерживаться в покрытии, не отслаиваться при пониженных температурах. Количество пластификатора, которое может быть добавлено к полимеру, ограничено взаимной растворимостью этих веществ. При этом необходимо учитывать совместимость не только при температуре смешения, но и при температурах эксплуатации покрытия. От количества введенного пластификатора зависят механические свойства покрытия (рис. 1.7).

Обычно в качестве пластификаторов применяют низкомолекулярные или олигомерные вещества, молекулы которых более подвижны, чем молекулы полимера. Молекулы пластификатора, проникая между звеньями макромолекул, уменьшают силы межмолекулярного взаимодействия полимера.

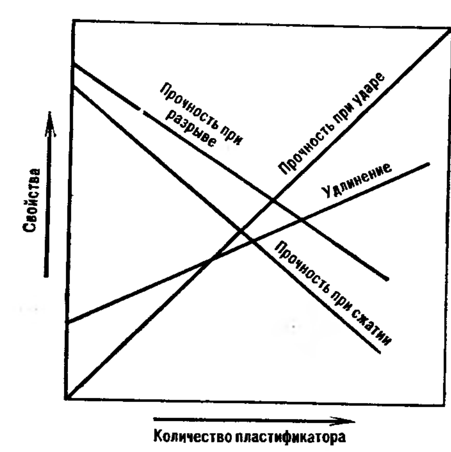


Рис. 1.7. Влияние пластификатора на свойства полимера

Если пластификатор хорошо совмещается с полимером, то его называют *истинным пластификатором,* или пластификатором первого рода. Обычно истинные пластификаторы обеспечивают внутрипачечную пластификацию полимера, воздействуя на молекулярную структуру. В том случае, когда пластификатор плохо совмещается с полимером, он называется *псевдопластификатором,* или пластификатором второго рода. Такие пластификаторы осуществляют межпачечную пластификацию, неравномерно распределяясь в объеме пленкообразующего. Они играют как бы роль «смазки» на границах надмолекулярных структур. Характерной особенностью межпачечной пластификации является то, что для резкого снижения температуры стеклования достаточно незначительного количества (0,1—0,2%) пластификатора, в то время как содержание истинного пластификатора в полимерной композиции составляет обычно 5—30%.

Универсальных пластификаторов не существует: действие того или иного пластификатора зависит от его химической природы и структуры молекул полимера. Вид и дозировка пластификатора для каждой пленкообразующей композиции подбирается индивидуально, в зависимости от типа полимера и с учетом условий эксплуатации покрытия.

В табл. 1.2 приведены свойства некоторых пластификаторов.

1.7. ПРОЦЕССЫ ПЛЕНКООБРАЗОВАНИЯ

Лакокрасочные материалы предназначены для получения защитных твердых покрытий при нанесении их на поверхность. Образование твердой пленки может происходить в результате протекания различных физических и химических процессов, что определяется особенностями строения макромолекул пленкообразователя.

В том случае, когда молекулы полимера не вступают друг с другом в химическое взаимодействие, образование твердой пленки может происходить из раствора только при испарении растворителя из нанесенной пленки. В таких покрытиях между макромолекулами происходит физическое взаимодействие за

Таблица 1.2. *Свойства пластификаторов*

Пластификатор	Химическая формула	Плотность, кг/м³	Температура, °С		ПДК, мг/м³
			кипения	плавления (вспышки)	
Дибутиладипинат	$C_4H_8(COOC_4H_9)_2$	960	183	—23(145—149)	5,0
Дибутилфталат	$C_6H_4(COOC_4H_9)_2$	1080	300	—35(160)	0,5
Диоктилфталат	$C_6H_4(COOC_8H_{17})_2$	969	—	—(10—12)	1,0
Касторовое масло	Смесь триглицеридов высокомолекулярных жирных кислот	950—970	—	—	—
Олеиновая кислота	$C_{17}H_{33}COOH$	890	250	22—34	—
Совол	Хлорированный дифенил	1500	250—400	(230)	1,0
Стеариновая кислота	$C_{17}H_{35}COOH$	960	376	53—70	—
Трикрезилфосфат	$(C_6H_4CH_3)_3PO_4$	1160	425—440	—23	0,1
Трифенилфосфат	$(C_6H_5)_3PO_4$	1200	С разложением (260 °С при 2,6 кПа)	46—53	1,0

счет сил Ван-дер-Ваальса, электростатических сил, водородных связей и т. п. Образующиеся твердые покрытия растворяются в растворителях и плавятся при нагревании. Такие покрытия называют *обратимыми.* Многие полимеры образуют твердое покрытие в результате химических реакций между макромолекулами, приводящих к образованию сетчатых структур. Полученное таким образом покрытие не плавится при нагревании и не растворяется в растворителях, т. е. является *необратимым.*

Тип химических реакций определяется строением макромолекул: наличием реакционноспособных функциональных групп и двойных связей. Например, образование твердого покрытия может произойти в результате реакции этерификации в присутствии кислых катализаторов или при нагревании, что можно проиллюстрировать следующей схемой:

```
···– CH2 – CH – CH2 –···          ···– CH2 – CH – CH2 –···
            |                                   |
            OH                                  O
                                                |
            +                 ——→               C = O
                                                |
           COOH                   ···– CH2 – CH – CH2 –···
            |
···– CH2 – CH – CH2 –···
```

Такие покрытия с сетчатой структурой обладают высокой твердостью и химической стойкостью. Для получения сетчатых структур обычно используют реакционноспособные олигомеры, растворы которых при достаточно высокой концентрации имеют относительно невысокую вязкость. Таким образом, в процессе формирования покрытия за счет химических реакций происходит увеличение молекулярной массы полимера, и в итоге покрытие можно рассматривать как одну гигантскую молекулу.

С целью получения покрытий с заданными свойствами подбирают композиции из различных пленкообразователей. Более подробно процесс пленкообразования будет рассматриваться при изучении свойств отдельных полимеров.

1.8. ПРОЦЕССЫ СТАРЕНИЯ И ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРОВ

Старением полимеров принято называть совокупность химических и физических превращений, проходящих в полимере при эксплуатации, переработке, хранении и приводящих к потере им комплекса полезных свойств (прочности, эластичности, твердости и т.д.). Старение является прежде всего результатом химических процессов, обусловленных воздействием кислорода, тепла, света радиоактивного излучения, механической деформации и др., которые приводят к деструкции и структурированию.

К реакциям деструкции относятся реакции, протекающие с разрывом валентностей основной молекулярной цепи и с уменьшением молекулярной массы полимера без изменения его химического состава. Несмотря на то что деструкция часто является нежелательным процессом, ее иногда проводят сознательно для частичного снижения степени полимеризации с целью облегчения переработки полимера и практического его использования. Реакции деструкции могут быть использованы в исследовательских работах для установления химического строения полимера.

Химическая деструкция наиболее часто наблюдается у гетероцепных полимеров и протекает избирательно за счет разрыва связи между углеродом и гетероатомом. Карбоцепные полимеры, молекулы которых не содержат кратные связи, обычно мало склонны к химической деструкции. Наиболее распространенным видом химической деструкции является гидролитическая. Поскольку большинство лакокрасочных покрытий в большей или меньшей степени подвергается воздействию воды, необходимо знание закономерностей этой реакции.

Склонность к гидролизу определяется природой функциональных групп и связей макромолекулы. Гидролитическая деструкция может сопровождаться гидролизом боковых функциональных групп, результатом чего является изменение химического состава полимера. В присутствии кислот и щелочей гидролитическая деструкция ускоряется.

Под действием кислорода воздуха в полимерах протекают реакции, также приводящие к деструкции. Поскольку этот вид деструкции отмечен и для карбоцепных, и для гетероцепных полимеров и не так строго избирателен, как химическая деструкция, его рассматривают как самостоятельный процесс — окислительную деструкцию.

Этот процесс протекает по свободнорадикальному механизму и ускоряется в присутствии ничтожных примесей металлов переменной валентности (Fe, Pb, Mn и т.д.). Скорость окисления ненасыщенных полиэфиров определяется концентрацией пероксидов, образующихся за счет присоединения кислорода по месту двойной связи (аналогично реакциям окислительной полимеризации).

Пероксиды, разлагаясь, образуют свободные радикалы, которые стабилизируются путем разрыва цепи или протеканием реакции их с еще неокисленными макромолекулами:

$$\cdots-\underset{\displaystyle O\!-\!\!-}{\overset{}{CH}}-\underset{\displaystyle O}{CH}-\cdots \longrightarrow \cdots-\underset{\displaystyle O\cdot}{CH}-\underset{\displaystyle O\cdot}{CH}-\cdots \longrightarrow \cdots-\underset{\displaystyle O}{\overset{}{CH}}{=}\; + \;\underset{\displaystyle O}{CH}{=}-\cdots$$

пероксид — разрыв цепи

или

$$\cdots-CH_2-\underset{\displaystyle OOH}{CH}-CH=CH-\cdots + \cdots-CH_2-CH=CH-CH_2-\cdots \longrightarrow$$

гидропероксид

$$\longrightarrow \begin{array}{l}\cdots-CH_2-CH-CH=CH-\cdots\\ \qquad\qquad\;\; | \\ \qquad\qquad\;\; O \\ \qquad\qquad\;\; | \\ \qquad\qquad\;\; O \\ \qquad\qquad\;\; | \\ \cdots-CH_2-CH-CH_2-CH_2-\cdots\end{array} \quad \text{и т.п.}$$

Окислительной деструкции могут подвергаться и насыщенные полимеры, если в них возможно образование пероксидов.

Для замедления процесса окислительной деструкции в полимерные композиции вводят вещества, вызывающие обрыв цепи, т.е. стабилизирующие (связывающие) пероксидные радикалы. Такие вещества называют *ингибиторами деструкции.*

Хорошие ингибиторы, например ароматические амины, обрывают реакционные цепи на первом звене, превращая окисление в нецепной процесс.

Деструкция полимеров часто происходит под действием физических сил (**физическая деструкция**). Разрыв химических связей чисто механическим путем объясняется следующим. Энергия связи С—С составляет $5{,}5 \cdot 10^{-16}$ кДж. Энергия, затрачиваемая при большинстве механических воздействий, значительно больше этой величины. Поэтому механические воздействия приводят к расщеплению отдельных цепных молекул, оказавшихся в зоне случайной концентрации механических напряжений.

Механические силы, растягивающие, но еще не разрывающие цепную макромолекулу, способны изменять реакционную способность химических связей и, следовательно, влиять на скорость химических реакций. Этот вид деструкции почти всегда сопровождается окислительными процессами за счет воздействия кислорода воздуха.

В зависимости от вида энергии, обусловливающей физическое воздействие, изменяется соотношение скоростей возникновения начальных активных центров (свободных радикалов), роста и обрыва цепи.

При воздействии света и радиоактивного излучения происходит разрыв химических связей в молекулах полимера с образованием свободных радикалов. В большинстве случаев этот вид деструкции сопровождается окислительной и гидролитической деструкцией.

При воздействии на полимер повышенных температур может происходить **термическая деструкция**. Механизм и скорость деструкции этого вида зависят не только от природы полимера, но и от механизма его образования. При нагревании в полимере образуются свободные радикалы за счет отщепления отдельных атомов (групп атомов) или разрыва связей в цепи макромолекулы. В обоих случаях изменяются строение и химическая активность молекулы, что в конечном счете приводит к изменению свойств полимера.

На практике лакокрасочные покрытия подвергаются воздействию комплекса различных факторов. Например, на открытом воздухе окислительное старение сопровождается световым, тепловым и гидролитическим старением.

Как было уже сказано, во многих случаях в процессе старения полимера образуются свободные радикалы. Молекулы полимеров, находясь в состоянии свободного радикала, могут вступать в реакции рекомбинации, что приводит к увеличению молекулярной массы и степени сшивки полимера. В результате этого образуются более жесткие микроструктуры, что в конечном итоге сказывается на механической прочности полимера.

Для защиты покрытий от воздействия вредных факторов используют добавки в лакокрасочные композиции различных веществ (ингибиторы). Например, при термоокислительной деструкции ингибитор захватывает пероксидный радикал:

$$R\dot{O}_2 + InH \longrightarrow RO_2H + \dot{I}n,$$

где In — ингибитор.

Было отмечено, что при введении нескольких ингибиторов суммарный эффект часто во много раз превышает действие наиболее активного компонента.

Таким образом, варьируя состав не только пленкообразующих компонентов лакокрасочной системы, но и состав различных добавок, можно существенно влиять на долговечность покрытия.

Контрольные вопросы

1. Как межмолекулярное взаимодействие зависит от строения молекул полимера?
2. Как структура макромолекул влияет на физические свойства полимера?
3. Условия получения линейных и сетчатых структур при реакциях поликонденсации и полиприсоединения.
4. Рассчитать степень полимеризации полимера, полученного из бифункциональных мономеров, если полнота конденсации составляет 80%.
5. Назвать способы регулирования молекулярной массы полимера, получаемого по реакции поликонденсации.
6. Объяснить, чем отличаются друг от друга и что имеют общего механизмы реакций поликонденсации и полиприсоединения.
7. Сущность реакции теломеризации.
8. Назвать способы влияния на молекулярную массу полимера при проведении реакции полимеризации (по радикальному и ионному механизмам).
9. Объяснить, почему невозможна рекомбинация растущих цепей полимера при проведении полимеризации по ионному механизму.
10. Зависимость растворимости полимера от его структуры.
11. Сущность тиксотропии.
12. Роль разбавителей в лакокрасочных материалах.
13. Механизм пластификации. Виды пластификаторов.

ГЛАВА 2

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА

В технологии лакокрасочных материалов широко используются различные синтетические полимеры, получаемые по реакциям поликонденсации, полимеризации и полиприсоединения. Наиболее часто в производстве лаков и красок применяются поликон-

денсационные пленкообразователи, так как на их основе возможно создание большого ассортимента лакокрасочных композиций и получение покрытий с заданным комплексом свойств.

2.1. ПОЛИЭФИРЫ

Полиэфиры являются продуктами поликонденсации многоатомных спиртов и многоосновных органических кислот (табл. 2.1). Большое разнообразие исходных продуктов дает возможность синтезировать полиэфиры с различными химическими и эксплуатационными свойствами. Полиэфиры могут быть жидкими и твердыми; некоторые из них могут отверждаться на воздухе при обычной температуре, а другие — только при нагревании. Они могут образовывать эластичные или хрупкие покрытия; пленки некоторых из них обладают высокими электроизоляционными свойствами. При совмещении полиэфиров с другими пленкообразователями улучшаются свойства покрытий. Все это, а также доступность большинства сырьевых продуктов определило широкое применение полиэфиров в технологии лаков и красок.

2.1.1. Классификация полиэфиров

В зависимости от химического строения различают немодифицированные и модифицированные, а также ненасыщенные (содержащие в основной цепи двойные связи) и насыщенные полиэфиры.

Каждая из перечисленных групп содержит большое число разновидностей полиэфиров, классификация которых станет понятной после рассмотрения химических основ получения полиэфиров.

2.1.2. Химические основы получения полиэфиров

Как видно из данных табл. 2.1, для синтеза полиэфиров используются одно-, двух-, трех- и четырехфункциональные соединения. В гл. 1 было показано, что многофункциональные соединения образуют макромолекулы сетчатого строения. Такие полимеры, как правило, плохо растворяются в органических растворителях и потому не могут быть использованы для приготовления лаков. Для получения хорошо растворимых полиэфиров на основе трех- и четырехатомных спиртов синтез останавливают на ранних стадиях поликонденсации с целью получения олигомеров, имеющих малоразветвленные макромолекулы. Например, при взаимодействии глицерина с фталевым ангидридом при избытке глицерина можно получить олигоэфир следующего строения:

$$3CH_2OH-CHOH-CH_2OH + 2\ C_6H_4(CO)_2O \xrightarrow[-2H_2O]{}$$

$$\rightarrow \begin{array}{l} CH_2-CH-CH_2-O-OC-C_6H_4-CO-O-CH_2-CHOH-CH_2OH \\ |\qquad\ \ | \\ OH\quad O-CO-C_6H_4-CO-O-CH_2-CHOH-CH_2OH \end{array}$$

Этерификация части гидроксильных групп полиолов одноосновными кислотами способствует изменению свойств полимера. Такие полимеры называются *модифицированными.* Свойства модифицированных полиэфиров сильно зависят от строения модифицирующих кислот.

Реакция полиэтерификации имеет равновесный характер. Константа равновесия $K_р \approx 1$ и не зависит от температуры. При применении кислых катализаторов обе реакции (прямая и обратная) ускоряются почти в равной степени. Таким образом, ни повышение температуры при синтезе, ни использование катализатора не дают возможность сдвинуть равновесие в сторону образования олигомера. Это может быть достигнуто только при удалении побочного продукта (воды) из сферы реакции.

Основная реакция полиэтерификации осложняется реакциями:

алкоголиза непрореагировавшим спиртом:

$$\cdots-OOC-R-COOR''-\cdots + HO-R'-OH \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows \cdots-OOC-R-COO-R'-OH + HO-R''-\cdots,$$

ацидолиза непрореагировавшей кислотой:

$$\cdots-OOC-R-COO-R''-\cdots + HOOC-R'-COOH \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows \cdots-OOC-R-COOH + HOOC-R'-COO-R''-\cdots,$$

гидролиза реакционной водой:

$$\cdots-OOC-R-COO-R'' + H_2O \rightleftarrows \cdots-OOC-R-COOH + HO-R''-\cdots,$$

Таблица 2.1. *Характеристики веществ, применяемых для получения полиэфиров*

Вещество	Химическая формула	Молекулярная масса	Плотность, мг/м³	Температура плавления, °C	Температура кипения*, °C	Растворимость**, г/100 г H_2O	Способ получения
Янтарная кислота	$HOOC(CH_2)_2COOH$	118,09	1572	188—180	—	8,35 (25 °C)	Окисление циклогексанона; окисление легкого бензина
Адипиновая кислота	$HOOC(CH_2)_4COOH$	146,14	1345	153	165/13,33 216/2	3,08 (34 °C) 1,44 (15 °C)	Окисление циклогексана
Себациновая кислота	$HOOC(CH_2)_8COOH$	202,24	1231	134	294/13,33 243/2	0,1 (20 °C)	Щелочное разложение рицинолевой кислоты, касторового масла
Фталевый ангидрид	$C_6H_4(CO)_2O$ (структурная формула: CO, O, CO)	148,11	1520	131	—	0,62 (25 °C) 95 (135 °C)	Окисление нафталина и *о*-ксилола
Изофталевая кислота	$C_6H_4(COOH)_2$ (структурная формула: COOH, COOH)	166,13	1540	347	—	0,013 (25 °C)	Окисление *м*-ксилола
Терефталевая кислота	$HOOC-C_6H_4-COOH$	166,13	1510	435	—	0,0019 (25 °C)	Окисление *п*-ксилола
Этиленгликоль	$HO(CH_2)_2OH$	62,07	1115	—17,4	198	В любых соотношениях	Гидратация оксида этилена
Диэтиленгликоль	$HO(CH_2)_2—O—(CH_2)_2OH$	90,12	1118	—8	245	То же	То же
Глицерин	$HOCH_2-CH(OH)-CH_2OH$	92,09	1260	17,9	290	»	Окисление пропилена; омыление природных жиров
Пентаэритрит	$HOH_2C—C(HOCH_2)_3$	136,15	1380	260,5	—	»	Взаимодействие ацетальдегида с формальдегидом
Триметилолпропан	$CH_3CH_2—C(CH_2OH)_3$	134,17	1140	58	160/0,66	—	Взаимодействие масляного альдегида с формальдегидом
Малеиновый ангидрид	$HC-C(=O)-O-C(=O)-CH$ (HC=CH, цикл)	98,06	1500	53	200	В любых отношениях	Окисление бензола, бутилена, бутана

* В знаменателе приведено давление в килопаскалях.
** В скобках приведена температура растворения.

декарбоксилирования:

$$\cdots - R - C\begin{matrix}{=}O\\ \diagdown OH\end{matrix} \longrightarrow \cdots - RH + CO_2 \text{ и др.}$$

Учесть количественно влияние этих реакций на строение и свойства полиэфиров не представляется возможным из-за отсутствия данных по значениям K_p отдельных реакций.

2.1.3. Немодифицированные полиэфиры

При взаимодействии двухфункциональных насыщенных спиртов и кислот образуются полиэфиры линейного строения. Такие полимеры обладают высокой эластичностью, но не способны образовывать твердые прочные пленки. Поэтому кроме двухатомных спиртов (этиленгликоль, ди- и триэтиленгликоль, пропиленгликоль) используют и трехатомный спирт — глицерин:

$$2HOOC - R - COOH + \underset{\text{глицерин}}{\underset{|\atop OH}{CH_2} - \underset{|\atop OH}{CH} - \underset{|\atop OH}{CH_2}} + \underset{\text{этиленгликоль}}{2OH - (CH_2)_2 - OH} \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows \underset{\text{олигоэфир}}{HO - (CH_2)_2 - O - \underset{\|\atop O}{C} - R - \underset{\|\atop O}{C} - O - CH_2 - \underset{|\atop OH}{CH} - CH_2 - O - \underset{\|\atop O}{C} -}$$

$$- R - \underset{\|\atop O}{C} - (CH_2)_2 - OH + 4H_2O$$

Полученный олигоэфир имеет свободную гидроксильную группу, по которой в покрытии может произойти взаимодействие с карбоксильной группой другой полимерной молекулы с образованием сетчатой структуры.

Такие полиэфиры, содержащие достаточное количество гидроксильных групп, используют в сочетании с другими полимерами, имеющими функциональные группы, по которым возможно взаимодействие с гидроксилами. Это обеспечивает возможность получения покрытий с различными свойствами.

В случае введения в рецептуру большого количества трехатомного спирта образование сетчатой структуры может произойти при синтезе, и полимер потеряет способность растворяться (происходит желатинизация). Поэтому синтез ненасыщенных немодифицированных полиэфиров останавливают на ранних стадиях поликонденсации.

Образование сетчатой структуры таких олигоэфиров завершается в покрытии в результате реакции поликонденсации по свободным функциональным группам. Этот процесс может протекать при температурах около 200 °С без катализатора и при обычной температуре в присутствии кислых катализаторов. Образующиеся покрытия на основе немодифицированных полиэфиров сетчатого строения характеризуются большой хрупкостью, низкой эластичностью, плохой адгезией, высокой твердостью.

В технологии лаков и красок немодифицированные полиэфиры находят применение, как правило, в качестве модификаторов других пленкообразователей.

2.1.4. Модифицированные полиэфиры (алкиды)

Целью модификации является направленное изменение свойств полиэфира в покрытии. Для полимеров, применяемых для производства лакокрасочных материалов, большое значение имеют высокая растворимость в растворителях, способность образовывать сетчатые структуры в покрытии, по возможности при более низких температурах. Такой эффект достигается достаточно успешно при модификации полиэфиров насыщенными жирными кислотами растительных масел.

С развитием химии и технологии алкидных олигоэфиров в качестве модифицирующих одноосновных кислот стали применять кислоты канифоли, кислоты таллового масла, α-разветвленные кислоты и др.

Производство алкидов в нашей стране, которое началось в 1932 г., до сих пор сохраняет доминирующую роль в лакокрасочной промышленности. Так, выпуск алкидов составляет 60—70% от общего выпуска синтетических пленкообразующих веществ.

Химические основы получения алкидов. Алкидные олигоэфиры обычно получают двумя способами: жирнокислотным и алкоголизным. По *жирнокислотному* способу в реактор загружают все компоненты: многоатомный спирт, многоосновную и одноосновные модифицирующие кислоты. Процесс ведут при 220—250 °С. В случае использования в качестве многоатомного спирта глицерина реакция его с фталевым ангидридом проходит вначале по первичным гидроксильным группам, поскольку они более реакционноспособны, чем вторичные. Следует заметить, что фталевый ангидрид химически активнее одноосновных жирных кислот масел, которые являются основными модификаторами алкидов. Поэтому модифицирующие одноосновные кислоты успевают вступить в реакцию только с вторичными гидроксильными группами глицерина. Полагают, что

получаемый при этом глифталевый алкид имеет следующее строение:

$$\cdots-O-CH_2-\underset{\underset{ROCO}{|}}{CH}-CH_2-O-OC-C_6H_4-CO-O-CH_2-\underset{\underset{OCOR}{|}}{CH}-CH_2-$$

$$-O-OC-C_6H_4-CO-\cdots$$

где R — остаток одноосновной кислоты.

Жирнокислотным способом можно получать алкиды различного строения с использованием различных исходных спиртов и кислот в широком диапазоне рецептур. Однако применение свободных жирных кислот растительных масел затруднено вследствие сложности их получения из растительных масел (синтетические высокомолекулярные ненасыщенные жирные кислоты пока не получены).

Алкоголизным способом можно модифицировать алкиды без расщепления масел. В этом случае процесс проводится в две стадии. Вначале проводят алкоголиз масла многоатомным спиртом в присутствии щелочного катализатора при 220—250 °С:

$$\begin{matrix} CH_2-OCOR \\ | \\ CH-OCOR \\ | \\ CH_2-OCOR \end{matrix} + 2\begin{matrix} CH_2-OH \\ | \\ CH-OH \\ | \\ CH_2-OH \end{matrix} \longrightarrow 3\begin{matrix} CH_2-OCOR \\ | \\ CH-OH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix}$$

масло — глицерин — α-моноглицерид

где R — остаток жирной кислоты.

На второй стадии полученные моноглицериды этерифицируют фталевым ангидридом. Моноглицериды вступают в реакцию как двухатомные спирты, и в результате образуется линейная молекула алкида с блокированной третьей гидроксильной группой:

$$\begin{matrix} CH_2-O-COR \\ | \\ CH-OH \\ | \\ CH_2-OH \end{matrix} + C_6H_4(CO)_2O \xrightarrow[-H_2O]{}$$

α-моноглицерид — фталевый ангидрид

$$\begin{matrix} & & \vdots \\ CH_2-O-COR & & O \\ | & & | \\ CH-O-OC-C_6H_4-CO-O-CH_2-&CH&-CH_2OCOR \\ | \\ CH_2-O-OC-C_6H_4-CO-O-CH_2-&CH&-CH_2OCOR \\ & & | \\ & & O \\ & & \vdots \end{matrix}$$

Варьируя соотношение исходных компонентов на стадии алкоголиза, можно получать смесь моно- и диглицеридов с различным содержанием последних. Например, при соотношении масло : глицерин = 1 : 1 получается смесь моно- и диглицеридов в мольном соотношении 1 : 1:

$$\begin{matrix} CH_2-OCOR \\ | \\ CH-OCOR \\ | \\ CH_2-OCOR \end{matrix} + \begin{matrix} CH_2-OH \\ | \\ CH-OH \\ | \\ CH_2-OH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_2-OCOR \\ | \\ CH-OH \\ | \\ CH_2-OH \end{matrix} + \begin{matrix} CH_2-OH \\ | \\ CH-OCOR \\ | \\ CH_2-OCOR \end{matrix}$$

моноглицерид — диглицерид

Диглицериды, будучи одноатомными спиртами, являются обрывателями цепи. Таким образом, изменяя исходное соотношение масло : глицерин, можно влиять на молекулярную массу получаемого алкида.

При получении пентафталей алкоголиз масла проводят пентаэритритом до образования преимущественно бифункциональных неполных эфиров пентаэритрита:

$$\begin{matrix} CH_2-OCOR \\ | \\ CH-OCOR \\ | \\ CH_2-OCOR \end{matrix} + HOCH_2-\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ C \\ | \\ CH_2OH \end{matrix}-CH_2OH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \begin{matrix} CH_2-OH \\ | \\ CH-OH \\ | \\ CH_2-OCOR \end{matrix} + HOCH_2-\begin{matrix} CH_2OCOR \\ | \\ C \\ | \\ CH_2OCOR \end{matrix}-CH_2OH$$

Из сказанного следует, что пентафталевые алкиды, полученные алкоголизным способом, в своем составе содержат остатки глицерина наряду с остатками пентаэритрита.

Молекулы многих жирных кислот растительных масел имеют двойные связи (см. табл. 2.1), легко окисляющиеся кислородом воздуха. Таким образом, в процессе синтеза алкидов воз-

можна окислительная полимеризация по двойным связям в молекулах жирных кислот. Этот процесс при синтезе нежелателен, поскольку он приводит к разветвлению молекул, образованию сетчатых структур и в конечном итоге — к увеличению вязкости продукта, его потемнению и уменьшению растворимости, а иногда и к желатинизации. С целью предотвращения окислительных процессов при синтезе обе его стадии проводят в токе инертного газа (диоксида углерода или азота).

Контроль реакций алкоголиза проводится обычно визуально по растворимости реакционной массы в этаноле. Этот способ контроля основан на том, что исходное масло в этаноле не растворяется, а неполные эфиры глицерина растворимы.

Окончание стадии алкоголиза необходимо устанавливать с большой точностью, так как в случае незавершенного алкоголиза в реакционной массе может остаться достаточное количество непрореагировавшего глицерина. И если в реактор раньше времени загрузить фталевый ангидрид, он этерифицирует все три гидроксильные группы глицерина с образованием немодифицированного плохо растворимого полиэфира.

Иногда стадию переэтерификации (алкоголиз) контролируют более прогрессивным методом — по изменению электропроводности реакционной массы. Этот способ дает возможность автоматически контролировать реакцию алкоголиза.

Вторую стадию (полиэтерификацию) контролируют по изменению содержания карбоксильных групп в реакционной массе, которое оценивается кислотным числом.

Отверждение алкидов в покрытии происходит за счет окислительной полимеризации по двойным связям ненасыщенных жирных кислот растительных масел при обычной температуре. В том случае, когда при модификации в молекулу алкида было введено недостаточное количество таких кислот, в присутствии кислых катализаторов отверждение может происходить в результате реакции поликонденсации по свободным карбоксильным и гидроксильным группам.

Классификация алкидов. В зависимости от исходного спирта различают алкиды: глифталевые (на основе глицерина), пентафталевые (на основе пентаэритрита), этрифталевые (на основе этриола), ксифталевые (на основе ксилита); в зависимости от типа используемых растительных масел или жирных кислот различают олигомеры высыхающие и невысыхающие.

По содержанию масла [% (масс.)] алкиды подразделяются на сверхтощие (до 34%), тощие (35—45%), средней жирности (46—55%) и жирные (56—70%). Тощие невысыхающие алкиды на сыром касторовом масле называют *резиловыми*.

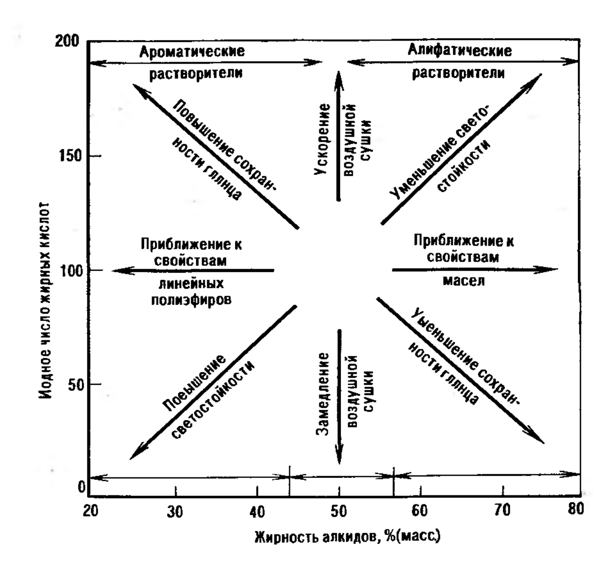


Рис. 2.1. Зависимость свойств алкидов от содержания и вида жирных кислот

Свойства алкидов и их применение. Алкидные смолы представляют собой высоковязкие жидкости от светло-желтого до темно-желтого цвета и имеют молекулярную массу от 1500 до 5000. Обычно их выпускают в виде 40—60%-ных растворов в органических растворителях (уайт-спирит, сольвент, толуол и др.). Растворимость алкидов в алифатических углеводородах возрастает с увеличением содержания жирных кислот масел (рис. 2.1).

Способность алкидов отверждаться на воздухе при обычной температуре зависит от типа модифицирующих одноосновных кислот (см. рис. 2.1). При модификации полиэфиров кислотами высыхающих масел (тунговое, льняное, дегидратированное касторовое) алкиды хорошо отверждаются при низких температурах. Алкиды, модифицированные полувысыхающими маслами (подсолнечное, соевое, хлопковое и др.), отверждаются медленнее, но покрытия на их основе более эластичны и менее склонны к пожелтению и потере глянца.

Следует заметить, что увеличение содержания двойных связей в алкидных полимерах обычно способствует протеканию химических реакций, ускоряющих старение покрытия. Поэтому, если на образование сетчатой структуры полимера при отверждении покрытия израсходовались не все двойные связи, имевшиеся в олигоэфире, такое покрытие будет характеризоваться повышенной склонностью к старению: быстрее темнеет на свету и при нагревании, быстрее теряет свою механическую прочность. С целью получения более долговечных эластичных по-

крытий для модификации используют различные смеси насыщенных и ненасыщенных кислот.

В последние годы все шире применяются синтетические насыщенные жирные монокарбоновые кислоты с линейной и разветвленной цепью. Линейные синтетические жирные кислоты (СЖК) являются продуктами окисления парафинов и представляют собой смесь кислот с различным числом атомов углерода в цепи. Их выпускают в виде смесей кислот C_{10}—C_{13} и C_{10}—C_{16}.

Применяемые для модификации алкидов α-разветвленные кислоты имеют следующее строение:

$$CH_3-(CH_2)_3-\underset{\displaystyle (CH_2)_n-CH_3}{\underset{|}{CH}}-COOH$$

Обычно кислоты этого типа содержат от девяти до пятнадцати атомов углерода. Их называют высшими изомерными карбоновыми кислотами (ВИКК). Эти кислоты часто используют для получения безмасляных алкидов, применяемых в производстве полиуретановых и алкидно-меламиновых лакокрасочных материалов. При введении α-разветвленных кислот в эти материалы улучшаются декоративные свойства покрытий.

При модификации полиэфиров кислотами канифоли (состав и свойства — см. гл. 3) улучшается их растворимость в алифатических растворителях и совместимость с другими пленкообразующими, усиливается глянец и возрастает твердость покрытий. При значительном содержании кислот канифоли в молекулах алкида снижается атмосферостойкость и увеличивается хрупкость покрытия. В настоящее время канифоль в основном используется для модификации полиэфиров в производстве полиграфических красок.

Дешевым заменителем растительных масел является талловое масло — побочный продукт целлюлозно-бумажного производства.

Талловое масло представляет собой смесь одноосновных кислот терпенового ряда (близких по строению к кислотам канифоли) и одноосновных жирных кислот (см. табл. 3.1). Его физико-химические свойства зависят от вида древесины, условий произрастания дерева и метода переработки. Поскольку кислоты канифоли не всегда желательно вводить в алкиды, их отделяют от таллового масла дистилляцией. Наиболее часто используют следующие фракции:

жирные кислоты таллового масла (ЖКТМ), представляющие собой смесь олеиновой и линолевой кислот со степенью чистоты 97—98%;

дистиллированное талловое масло (ДТМ), содержащее 30% кислот терпенового ряда и 66% жирных кислот. Эту фракцию обычно используют в качестве заменителя канифоли.

В зависимости от вида фракции, использованной для модификации, алкиды приобретают те или иные свойства — аналогично модификации растительными маслами и канифолью.

Свойства алкидов зависят также и от типа полиола. Глицерин и пентаэритрит, реагируя с двухосновными кислотами, образуют сетчатые структуры полимера в покрытии. Благодаря более высокой атомности (4 гидроксила) пентафталевые алкиды отверждаются быстрее глифталевых и образуют более твердые и блестящие покрытия.

Алкидные полимеры используются для приготовления множества лакокрасочных композиций различного назначения: малярные краски для наружных и внутренних работ, эмали по металлу, электроизоляционные лаки. Используется способность алкидов химически взаимодействовать по свободным функциональным группам с другими полимерами. Широкое применение

нашли алкидно-карбамидо- и меламиноформальдегидные, алкидно-полиуретановые, алкидно-стирольные и другие полимеры.

Расчет оптимальных рецептур алкидов. Из уравнения Карозерса, устанавливающего связь степени завершенности реакции и степени полимеризации (см. гл. 1), следует, что соотношение компонентов и их функциональность определяют возможность протекания реакции до определенного предела. При синтезе некоторых алкидов поликонденсация приводит к образованию нерастворимого продукта, который не может быть использован в технологии лаков и красок. Поэтому представляет большой интерес метод расчета рецептуры по средней функциональности реакционной смеси по уравнению Карозерса, согласно которому степень завершенности реакции P составляет:

$$P = 2/f - 2/(\bar{x}f),$$

где $\bar{x}$ — степень конденсации; f — средняя функциональность системы.

Поскольку в момент желатинизации значение $\bar{x}$ достигает большой величины, второй член уравнения становится несоизмеримо мал по сравнению с первым. На основании этого членом $2/(\bar{x}f)$ можно пренебречь и уравнение примет вид:

$$P_ж = 2/f.$$

Исходная средняя функциональность системы $f_{ср}$ равна:

$$f_{ср} = e_0/m_0,$$

где e_0 — число эквивалентов в загрузочной рецептуре; m_0 — число молекул в загрузочной рецептуре.

Тогда степень этерификации (степень завершенности реакции) составит:

$$P_ж = 2m_0/e_0.$$

Обычно в рецептурах для синтеза алкидов предусмотрен избыток гидроксильных групп, поэтому к моменту полного завершения реакции полиэтерификации все карбоксильные группы уже прореагируют. Тогда общее число прореагировавших к этому моменту эквивалентов будет равно 2 (удвоенному числу кислотных эквивалентов), и уравнение Карозерса примет вид:

$$P_ж = m_0/e_к = K,$$

где $m_0/e_к$ — алкидная константа.

При полном завершении реакции $P_ж = 1$, следовательно, алкидная константа при этом равна 1. Однако на практике K несколько превышает единицу, что дает возможность предотвратить желатинизацию в процессе синтеза и хранения.

Технология получения алкидов. Как было показано ранее, алкидные полимеры можно получать из большого числа исходных продуктов, что в свою очередь оказывает существенное влияние на выбор способа проведения технологического процесса.

При использовании свободных одноосновных кислот для модификации процесс складывается из двух основных стадий: полиэтерификации и приготовления раствора заданной концентрации. При модифицировании нерасщепленными растительны-

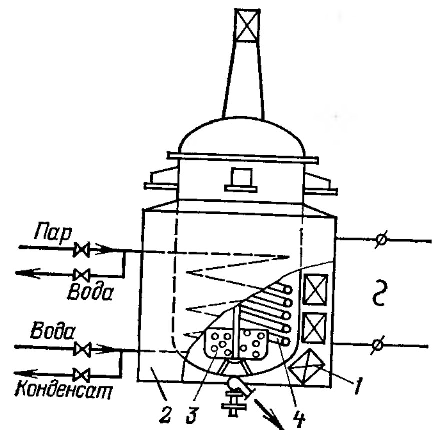


Рис. 2.2. Реактор с индукционным обогревом и внутренним змеевиком:

1 — индукционные катушки; *2* — кожух; *3* — лопастная мешалка; *4* — внутренний змеевик

ми маслами добавляется еще одна стадия — переэтерификация растительного масла.

Реакцию полиэтерификации можно проводить двумя способами: блочным и азеотропным. При блочном методе процесс проводят без растворителя и удаление реакционной воды происходит за счет интенсивного перемешивания реакционной массы при высокой температуре. При азеотропном способе полиэтерификация проводится в присутствии 2—3% ксилола. Ксилол с водой образует азеотропную смесь с температурой кипения 95 °С. Таким образом, реакционная вода удаляется из массы в виде азеотропной смеси с ксилолом при более низкой температуре, чем при блочном методе.

В настоящее время в промышленности алкидные полимеры получают периодическим и полунепрерывным методами. И в том, и в другом случае основными аппаратами, в которых проводятся стадии переэтерификации и полиэтерификации, являются реакторы, снабженные устройствами для нагрева, охлаждения и перемешивания реакционной массы. Поскольку переэтерификацию и поликонденсацию проводят при температурах 200—250 °С, реактор либо обогревают высококипящими теплоносителями (ВОТ), либо применяют электроиндукционный обогрев (рис. 2.2). Последний благодаря меньшей инерционности обеспечивает более тонкое регулирование температурного режима в реакторе. Кроме того, в этом случае отпадает необходимость в дополнительных сооружениях, требующих специального обслуживания (котельной ВОТ), трубопроводах и насосах для транспортирования ВОТ; облегчается автоматизация производства, улучшаются санитарно-гигиенические условия труда. Однако электроиндукционный обогрев экономически невыгодно применять в районах с дефицитной электроэнергией.

На рис. 2.3 представлена универсальная технологическая схема производства алкидных олигомеров периодическим способом.

В реактор *1* из мерников *2* загружают растительное масло и многоатомный спирт и при работающей мешалке повышают температуру реакционной массы до 230—260 °С. Стадию переэтерификации проводят в среде инертного газа во избежание побочных окислительных процессов. Полноту процесса переэтерификации определяют либо по растворимости пробы в этаноле, либо по электропроводности реакционной массы. Последний способ дает возможность автоматизировать контроль и следить за течением процесса с центрального пульта при установке датчика непосредственно в реакторе.

Процесс поликонденсации можно осуществлять блочным и азеотропным способами. При блочном способе по окончании стадии переэтерификации в реактор загружают фталевый ангидрид — предварительно расплавленный, либо кристаллический. В том случае, когда используется кристаллический продукт, перед его загрузкой реакционную массу охлаждают до 180 °С путем подачи холодной воды во внутренний змеевик, которым оборудован реактор. Это необходимо для предотвращения или существенного уменьшения возгонки загружаемого фталевого ангидрида.

Расплавленный фталевый ангидрид загружают под слой реакционной массы, что исключает его возгонку, поэтому отпадает необходимость в предварительном охлаждении содержимого реактора. Таким образом, использование расплавленного фталевого ангидрида является прогрессивным в технологии получения алкидов, поскольку позволяет экономить сырьевые и энергетические ресурсы. Независимо от агрегатного состояния загружаемого фталевого ангидрида подача его в реактор производится небольшими порциями. При несоблюдении этого условия выделяющаяся реакционная вода может вызывать сильное вспенивание или даже выброс реакционной массы из аппарата.

Температура в реакторе поддерживается на уровне 200—250 °С в зависимости от рецептуры смолы. Для более полного удаления реакционной воды из массы с высокой вязкостью (особенно в конце процесса) реакцию проводят в токе инертного газа при остаточном давлении 80—93 кПа. Вместе с

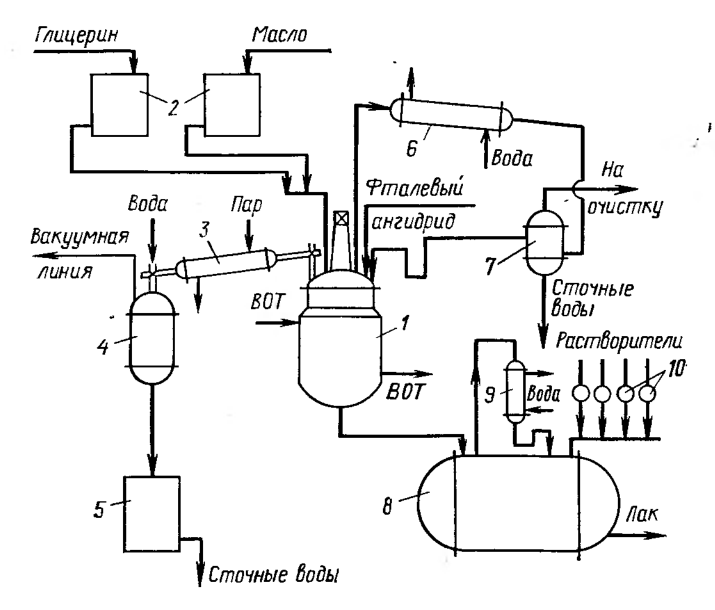


Рис. 2.3. Технологическая схема получения алкидных олигомеров периодическим методом:

1 — реактор; *2* — мерники; *3* — сублимационная труба; *4* — уловитель погонов; *5* — емкость для сточных вод; *6*, *9* — конденсаторы; *7* — разделительный сосуд; *8* — смеситель; *10* — жидкостные счетчики

парами воды из аппарата удаляются пары фталевого ангидрида, которые при охлаждении сублимируются, в результате чего возможно засорение трубопроводов и системы улавливания паров из реактора. Во избежание охлаждения выходящей из реактора парогазовой смеси ее направляют в обогреваемый теплообменник *3* типа «труба в трубе» (сублимационная труба), в котором не происходит изменения агрегатного состояния выходящих паров.

Из сублимационной трубы *3* пары поступают в уловитель погонов *4*, орошаемый сверху водой, в котором происходят конденсация жидкостей и сублимация фталевого ангидрида. Все продукты вместе с водой из уловителя поступают в емкость *5*, откуда загрязненная вода направляется на очистку или на сжигание.

Завершение стадии поликонденсации определяют по кислотному числу и вязкости массы.

При проведении поликонденсации по азеотропному методу к реактору подключается уловительная система, состоящая из конденсатора *6* и разделительного сосуда *7*. Удаление реакционной воды происходит в виде азеотропной смеси с ксилолом. Для этого в реактор загружают ксилол (3% от общей массы смеси в реакторе) после окончания стадии переэтерификации, а затем фталевый ангидрид (порядок загрузки такой же, как и при блочном методе). Предварительно в разделительный сосуд заливают ксилол до переливной трубки и воду до границы раздела азеотропной смеси. По окончании загрузки фталевого ангидрида температуру повышают до 200—250 °С (в зависимости от рецептуры смолы) и вводят вторую порцию ксилола. Образующаяся реакционная вода непрерывно удаляется в виде паров азеотропной смеси с ксилолом. После разделения в разделительном сосуде ксилол по переливной трубе возвращается в реактор. Окончание стадии поликонденсации определяют по кислотному числу и вязкости смолы.

А з е о т р о п н ы й м е т о д дает возможность получать продукты более светлого цвета, чем при использовании блочного метода. Это объясняется тем, что при азеотропном способе вязкость реакционной массы ниже, чем при блочном, и поэтому побочные реакции разложения исходных продуктов, протекающие при местных перегревах, практически исключаются.

При проведении поликонденсации по азеотропному методу достигается более полное удаление реакционной воды. Важнейшим преимуществом этого метода является малое количество сточных вод (только реакционная вода). Однако при выборе метода производства следует учитывать особенности химических процессов. Так, например, блочный метод целесообразно использовать в производстве жирных алкидов, поскольку при проведении поликонденсации азеотропным методом требуется более длительное время. Блочный метод более прост в аппаратурном оформлении и менее энергоемок.

При получении алкидов п о л у н е п р е р ы в н ы м методом проводятся три стадии — переэтерификация, получение кислых эфиров и поликонденсация.

Стадия переэтерификации проводится по непрерывной схеме при 220—250 °С в каскаде двух реакторов *1* и *2* (рис. 2.4) с электроиндукционным обогревом. Реактор *1* оборудован внутренней камерой со шнековым устройством, расположенным на одном валу с якорной мешалкой.

Во внутреннюю камеру реактора *1* подают глицерин и масло дозировочными насосами *9* и *10*. При вращении шнека происходит смешение компо-

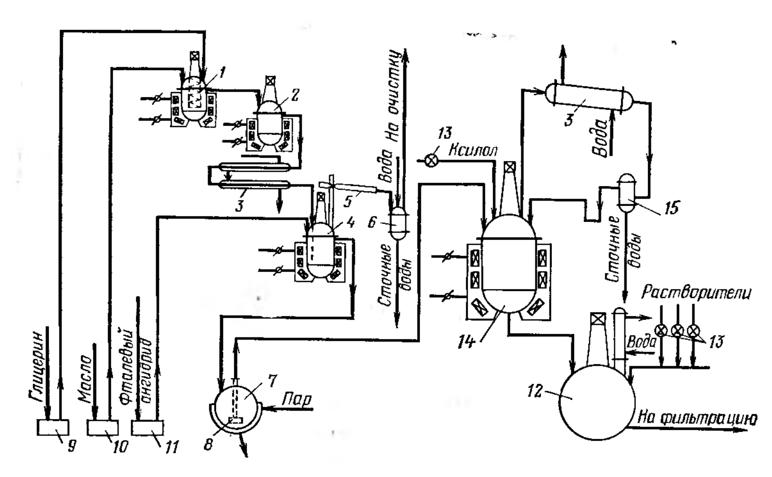


Рис. 2.4. Технологическая схема получения алкидных олигомеров полунепрерывным методом:

1, 2 — реакторы для переэтерификации; *3* — теплообменник; *4* — реактор для кислого переэтерификата; *5* — сублимационная труба; *6* — уловитель погонов; *7* — емкость-хранилище для кислого переэтерификата; *8* — погружной насос; *9—11* — дозировочные насосы соответственно для глицерина, растительного масла и расплавленного фталевого ангидрида; *12* — смеситель; *13* — жидкостные счетчики; *14* — реактор; *15* — разделительный сосуд

нентов и медленное равномерное продвижение их в нижнюю часть внутренней камеры. Скорость подачи исходных компонентов и частота вращения мешалки рассчитаны на определенное время пребывания массы в реакторе. Частично переэтерифицированное масло непрерывно выходит из реактора *1* через штуцер в верхней его части и по трубопроводу поступает самотеком в реактор *2*, оборудованный якорно-лопастной мешалкой. Здесь переэтерификация завершается.

Вторая стадия — получение кислых эфиров — проводится также непрерывным методом в реакторе *4* с электроиндукционным обогревом. Кислые эфиры получают при взаимодействии переэтерификата с фталевым ангидридом при 180—200 °С, поэтому переэтерификат, выходящий из ректора *2*, пропускают через теплообменник *3*, охлаждаемый водой. Переэтерификат с температурой 180 °С непрерывно поступает в реактор *4* под слой реакционной массы, а расплавленный фталевый ангидрид непрерывно подается в реактор *4* дозировочным насосом *11* в нижнюю часть реактора. Перемешивание реакционной массы осуществляется якорно-лопастной мешалкой.

Скорость подачи исходных компонентов рассчитана таким образом, чтобы за время пребывания массы в реакторе реакция образования кислых эфиров завершилась. Кислые эфиры выходят из реактора *4* через верхний штуцер и поступают в обогреваемую емкость *7* для хранения; в ней они могут храниться длительное время без расслаивания. Емкость *7* оборудована погружным насосом *8*, который подает кислые эфиры в следующий реактор для проведения стадии поликонденсации по периодическому методу, описанному выше.

2.1.5. Ненасыщенные полиэфиры

К ненасыщенным относят полиэфиры, в основной цепи которых имеются двойные связи. В настоящее время промышленность выпускает ненасыщенные полиэфиры на основе малеиновой кислоты или ее ангидрида (п о л и э ф и р м а л е и н а т ы),

а также на основе акриловых кислот (полиэфиракрилаты).

Полиэфирмалеинаты — полиэфиры линейного строения, полученные на основе малеиновой кислоты и гликолей (этиленгликоль, диэтиленгликоль, пропиленгликоль). Обычно вместо малеиновой кислоты используют ее ангидрид.

Процесс образования полиэфирмалеината можно представить следующим образом:

$$\underset{\text{малеиновый ангидрид}}{\begin{matrix} CH=CH \\ | \qquad | \\ OC \quad CO \\ \diagdown O \diagup \end{matrix}} + \underset{\text{гликоль}}{HO-R-OH} \rightarrow$$

$$\rightarrow H[-O-R-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH=CH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-R-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH=CH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-]_nOH$$

полиэфирмалеинат

Наряду с малеиновым ангидридом в качестве модифицирующих добавок используют адипиновую, себациновую, изофталевую, ортофталевую кислоты. Варьируя состав и соотношение таких кислотных добавок, можно получать полиэфирмалеинаты с различной степенью ненасыщенности, а также влиять на эластичность и химическую стойкость покрытий. Используемые в лакокрасочной промышленности полиэфиры обычно имеют молекулярную массу 800—1000.

Полиэфирмалеинаты неспособны к радикальной гомополимеризации из-за пространственных затруднений. Поэтому для получения необратимых покрытий с сетчатой структурой полимера в полиэфирмалеинаты вводят активные ненасыщенные мономеры или олигомеры (стирол, диэфир триэтиленгликоля и метакриловой кислоты, аллиловые эфиры). В случае использования стирола образуются сшитые полиэфирные структуры следующего вида:

$$\begin{array}{l} \qquad C_6H_5-CH-\cdots \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\; CH_2 \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \vdots \\ \qquad\qquad\quad | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ \cdots-ROCO-CH-CH-OCO-R-OCO-CH-CH-OCO-\cdots \\ \qquad\qquad\quad | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad | \\ \qquad\quad HC-C_6H_5 \qquad\qquad\qquad HC-C_6H_5 \\ \qquad\qquad\quad | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad | \\ \qquad\qquad CH_2 \qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH_2 \\ \qquad\qquad\quad | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad | \\ \cdots-ROCO-CH-CH-OCO-R-OCO-CH-CH-OCO-\cdots \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad | \\ \qquad\qquad\qquad\quad \vdots \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \vdots \end{array}$$

Полиэфирмалеинаты обычно имеют небольшую вязкость, и их, как правило, не требуется разводить растворителями, что весьма важно с экологической точки зрения. Кроме того, высокое содержание пленкообразователя в лакокрасочном материале способствует получению покрытий большой толщины (до 300 мкм) при однократном нанесении. Это позволяет значительно сократить цикл окрасочных работ.

Синтез полиэфирмалеинатов подчиняется основным закономерностям реакции поликонденсации, но имеет и некоторые особенности, а именно — возможность протекания побочных реакций.

Двойные связи малеиновой кислоты в присутствии кислорода воздуха способны к окислению, что в конечном итоге может привести к разветвлению молекул и даже желатинизации реакционной массы. Протекание побочных реакций по двойным связям обусловливает потерю функциональных групп, участвующих в реакциях при отверждении покрытий. Для предотвращения побочных реакций полиэтерификацию проводят в токе инертного газа и при температурах до 180—190 °С.

При получении полиэфирмалеинатов возможна *цис-транс*-изомеризация:

$$\underset{\text{малеиновая кислота (цис-форма)}}{\begin{matrix} HOOC \qquad COOH \\ \diagdown \quad \diagup \\ C=C \\ \diagup \quad \diagdown \\ H \qquad\quad H \end{matrix}} \qquad \underset{\text{фумаровая кислота (транс-форма)}}{\begin{matrix} HOOC \qquad H \\ \diagdown \quad \diagup \\ C=C \\ \diagup \quad \diagdown \\ H \qquad COOH \end{matrix}}$$

Процесс перехода *цис-* в *транс*-форму происходит при температуре 140—150 °С и катализируется кислотами, водой и солями металлов.

Было установлено, что *цис*-форма (малеиновая кислота) более склонна к протеканию побочных процессов. Кроме того, при образовании покрытия в процессе сополимеризации с ненасыщенными мономерами принимают участие *транс*-изомеры (фумаровая кислота), которые в десятки раз активнее *цис*-изомеров. С увеличением содержания *транс*-формы в полиэфире улучшаются физико-механические свойства покрытия.

Композиции на основе полиэфирмалеинатов в зависимости от состава компонентов делятся на парафинсодержащие и беспарафиновые.

Парафинсодержащие лаки содержат в качестве непредельного мономера стирол. Его особенностью является способность образовывать устойчивые пероксидные радикалы в присутствии кислорода воздуха. В результате реакция сополимеризации стирола с полиэфирмалеинатом при образовании покрытия на воздухе сильно замедляется. При введении в лаковую композицию 0,1—0,2% парафина на поверхности нанесенных покрытий образуется пленка всплывшего парафина, предотвращающая доступ кислорода к формирующемуся покрытию.

Сополимеризация полиэфирмалеината со стиролом в бескислородной среде протекает в присутствии инициаторов пероксид-

ного и гидропероксидного типа с температурой разложения 60—100 °С. Особенно важно отметить, что температура отверждения покрытия определяется температурой разложения инициатора на свободные радикалы. Поэтому для ускорения разложения пероксидов при обычной температуре в полимеризационный лак вводят ускорители (сильные восстановители). Выбор ускорителя обусловлен типом инициатора. Например, для гидропероксидов эффективными ускорителями являются растворимые в углеводородах соли поливалентных металлов (нафтенаты, линолеаты кобальта). Для ускорения разложения пероксидов более пригодны третичные алкиларильные амины (диметиланилин, диметил-*п*-толуидин и др.). При избытке ускорителя, так же как при его недостатке, отверждение покрытий замедляется. Оптимальное содержание для кобальтовых ускорителей составляет 0,01—0,5% от массы лака, а для диметиланилина — 0,05—0,2%.

При смешении лака с инициатором и ускорителем сополимеризация полиэфира со стиролом протекает с большой скоростью, поэтому лаки на основе полиэфирмалеинатов выпускают в виде многокомпонентных систем. Время, в течение которого композиция после смешения компонентов остается пригодной для нанесения на поверхность, называется *жизнеспособностью* композиции. Этот показатель зависит от степени ненасыщенности полиэфира, природы инициатора и ускорителя и колеблется от нескольких минут до нескольких часов.

В зависимости от жизнеспособности композиция может быть двух-, трех- и четырехкомпонентной. Двухкомпонентные лаки состоят из двух компонентов: полуфабрикатный лак (раствор полиэфира в мономере с добавкой ускорителя) и раствор всплывающей добавки (парафин) и инициатора. Трехкомпонентные композиции состоят из трех растворов: полиэфира в мономере, ускорителя в мономере, стирола с инициатором. В четырехкомпонентной системе раствор всплывающей добавки фасуется отдельно. Многокомпонентные системы часто называют многоупаковочными, поскольку каждый компонент выпускается в отдельной упаковке.

Использование парафина в стиролсодержащих полиэфирмалеинатных лаках создает некоторые трудности при нанесении покрытий, так как при определенных условиях при отверждении покрытия он всплывает плохо. Так, при температуре воздуха ниже 18 °С происходит кристаллизация парафина, и он остается в толще слоя, образуя мутное покрытие. При слишком высоких температурах парафин остается в растворимом состоянии даже после начала сополимеризации. При нормальном течении процесса отверждения покрытия весь парафин всплывает на поверхность и удаляется с твердого покрытия при шлифовании.

Несмотря на относительно невысокую стоимость и доступность, стиролсодержащие лаки имеют ряд существенных недостатков. К ним можно отнести ингибирование сополимеризации кислородом воздуха, возможность плохого всплывания парафина, необходимость шлифовки покрытия. Однако широкое распространение лаков этого типа объясняется рядом ценных свойств получаемых покрытий: хорошей адгезией к древесине, сильным глянцем, высокими твердостью, химической стойкостью и водостойкостью.

В состав б е с п а р а ф и н о в ы х лаков вместо стирола вводят акрилаты. Наиболее распространенным является триэтиленгликолевый эфир метакриловой кислоты (ТГМ-3):

$$CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}-OCO-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-OCO-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH_2$$

Полимеризация ТГМ-3 в меньшей степени ингибируется кислородом, чем полимеризация стирола, поэтому отпадает необходимость в изоляции отверждаемого покрытия парафиновой пленкой.

Эфир ТГМ-3 менее реакционноспособен, чем стирол, и поэтому продолжительность сушки беспарафиновых лаков значительно больше по сравнению с продолжительностью сушки парафинсодержащих лаков. Однако время отверждения может быть сокращено до 40—50 мин, если его проводить при повышенных температурах. Серьезным преимуществом ТГМ-3 перед стиролом является его низкая летучесть, что способствует улучшению санитарно-гигиенических условий труда в окрасочных цехах и сокращению потерь мономера при отверждении покрытия. Покрытия на основе композиций, содержащих ТГМ-3, характеризуются значительно более высокими эластичностью и адгезией к различным подложкам по сравнению со стиролсодержащими композициями.

В качестве ненасыщенных реакционноспособных мономеров используют различные эфиры аллилового спирта:

$$C_6H_4\begin{cases}CO-O-CH_2-CH=CH_2\\CO-O-CH_2-CH=CH_2\end{cases}\qquad \begin{matrix}HC-CO-O-CH_2-CH=CH_2\\ \| \\ HC-CO-O-CH_2-CH=CH_2\end{matrix}$$

диаллилфталат — диаллилмалеинат

Растворы полиэфиров в аллиловых эфирах обычно имеют бо́льшую вязкость, чем аналогичные растворы в стироле, поэтому в них приходится вводить большое количество растворителя.

Полиэфиракрилаты получают при поликонденсации двухосновных кислот с полиолами с добавками акриловой и метакриловой кислот:

$$n\,C_6H_4(CO)_2O + (n+1)HO-R-OH + 2CH_2=CH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH \xrightarrow[-2nH_2O]{}$$

фталевый ангидрид; полиол; акриловая кислота

$$\rightarrow CH_2=CH-CO-[-O-R-O-OC-C_6H_4-CO-]_n-O-R-O-$$

$$-CO-CH=CH_2$$

Акриловые кислоты, будучи монофункциональными соединениями, играют роль обрывателей цепи и обеспечивают в зависимости от их содержания в реакционной массе получение олигомеров с молекулярной массой 500—600. Применение трех- и четырехатомных спиртов позволяет ввести в молекулу олигоэфира до десятка акрилатных групп.

Полиэфиракрилаты способны к гомополимеризации, и поэтому отпадает необходимость при отверждении вводить в них активные ненасыщенные летучие токсичные мономеры, как, например, стирол — в полиэфирмалеинаты. Кислород воздуха не оказывает ингибирующего действия на полимеризацию при отверждении, что позволяет полностью отказаться от введения парафина в лаки.

Полиэфиракрилатные лаки являются двухупаковочными материалами и состоят из полуфабрикатного лака (50%-ный раствор полимера в смеси толуола и ацетона с добавкой ускорителя полимеризации) и раствора инициаторов (гидропероксид изопропилбензола).

Отверждение полиэфиракрилатных лаков можно проводить при комнатной температуре и при повышенных температурах (50—60 °С).

Полиэфиракрилатные лаки находят широкое применение для отделки древесины.

Отверждение ненасыщенных полиэфиров ультрафиолетовым и радиационным излучением. Применение ультрафиолетового излучения (УФ-излучения) и радиационного облучения позволяет сократить продолжительность отверждения при комнатной температуре до нескольких минут и даже секунд.

В состав лаков, предназначенных для отверждения УФ-излучением, вводят фотоинициаторы, распадающиеся на свободные радикалы при облучении:

$$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{OH}{\overset{|}{C}H}-C_6H_5 \xrightarrow{h\nu} C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}\cdot + \cdot\overset{OH}{\overset{|}{C}H}-C_6H_5$$

бензоин

В качестве фотоинициаторов применяют бензоин и его производные, дифенилсульфид, динитрил азобисизомасляной кислоты и др.

Образовавшиеся свободные радикалы инициируют полимеризацию в покрытии, протекающую с большой скоростью (от 0,5 до 10 мин) при низких температурах. Следует отметить, что при УФ-излучении могут отверждаться только композиции, полимеризация которых не ингибируется кислородом воздуха (т. е. беспарафиновые лаки).

При радиационном облучении отверждение покрытия происходит под действием потока ускоренных электронов, генерируемого в специальной установке. Проникая в слой нанесенного покрытия, ускоренные электроны вызывают образование свободных радикалов и ионов, которые инициируют реакцию роста цепи. Обрыв цепи вероятнее всего происходит в результате рекомбинации и передачи цепи. При увеличении мощности облучения эти реакции конкурируют с основной реакцией роста цепи. Оптимальная мощность облучения — 2,5—3,0 кВт/кг.

Отверждение покрытия происходит при обычных температурах в течение 8—30 с без введения каких-либо добавок в лаковую композицию. Этот способ отверждения требует значительных капитальных затрат, которые, однако, быстро окупаются при большом объеме производства за счет его большой производительности и возможности автоматизации процесса.

Покрытия, полученные отверждением в токе ускоренных электронов, обладают повышенными твердостью и стойкостью к действию растворителей.

Технология получения ненасыщенных полиэфиров. Ненасыщенные полиэфиры можно получать одно- и двухстадийным способом; при этом аппаратурно процесс оформлен аналогично процессу получения алкидов.

При получении полиэфиров одностадийным способом в реактор одновременно загружают все мономерные продукты и проводят их совместную поликонденсацию по азеотропному методу при постепенном повышении температуры от 170 до 200 °С, определяя конец процесса по кислотному числу. Этот метод прост в технологическом отношении и широко применяется на практике.

По двухстадийному способу при получении полиэфирмалеинатов вначале проводят поликонденсацию гликолей с кислотами-модификаторами, а затем в процесс вводят малеиновый ангидрид. Благодаря такому порядку загрузки побочные реакции, затрагивающие двойные связи, протекают в меньшей степени. Кроме того, получаемый полимер характеризуется более регулярным чередованием насыщенных и ненасыщенных звеньев.

2.2. ПОЛИАМИДЫ

Получение, свойства и применение полиамидов. Полиамидами называют гетероцепные полимеры, в основной цепи которых повторяются амидные группы $-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-NH-$.

Полиамиды получают поликонденсацией полиаминов с многоосновными карбоновыми кислотами или полимеризацией лактамов:

$$nH_2N-(CH_2)_x-NH_2 + nHOOC-R-COO \xrightarrow[-H_2O]{}$$

полиамин; дикарбоновая кислота

$$\longrightarrow H-[-NH-(CH_2)_x-NH-CO-R-CO-]_n-OH;$$

полиамид

$$n\ \underset{(CH_2)_x}{HN-CO} \xrightarrow{H_2O} H-[-NH-(CH_2)_x-CO-]_n-OH.$$

лактам; полиамид

В качестве исходных продуктов могут использоваться как алифатические, так и ароматические полиамины и поликарбоновые кислоты. Ароматические соединения способствуют получению более термостойких полимеров, но с меньшими эластичностью, водо- и морозостойкостью.

Высокомолекулярные полиамиды обычно применяются в производстве синтетических волокон. В лакокрасочной промышленности полиамиды находят ограниченное применение из-за плохой растворимости в органических растворителях, низкой водостойкости и невысокой адгезии к металлам. Вследствие плохой растворимости полиамиды используются в качестве пленкообразующих в основном в порошковых композициях.

Полученные из этих композиций покрытия обладают высокой механической устойчивостью, удовлетворительной стойкостью к действию химических реагентов, минеральных масел и органических растворителей. Серьезным недостатком полиамидных покрытий является их низкая водостойкость.

Более широко в технологии лаков и красок используются низкомолекулярные полиамиды в качестве отвердителей эпоксидных полимеров.

Технология получения полиамидных отвердителей. Исходными продуктами для их получения служат полиамины (полиэтиленполиамин, этилендиамин, диэтилентриамин, триэтилентетрамин) и метиловые эфиры жирных кислот высыхающих масел. Такие полиамиды обычно имеют молекулярную массу 1000—3500, обладают эластичностью и хорошо растворяются в растворителях.

Получают полиамидные отвердители в несколько технологических стадий: метанолиз растительного масла (чаще всего соевого), димеризация метиловых эфиров жирных кислот масла, поликонденсация эфиров жирных кислот и полиамина.

Ниже приведены схемы химических реакций, протекающих по отдельным стадиям процесса.

Метанолиз растительного масла:

$$\begin{array}{l} CH_2-O-CO-R \\ | \\ CH-O-CO-R \\ | \\ CH_2-O-CO-R \end{array} + 3CH_3OH \rightleftarrows \begin{array}{l} CH_2-OH \\ | \\ CH-OH \\ | \\ CH_2-OH \end{array} + 3RCOOCH_3$$

растительное масло; метанол; глицерин; метиловые эфиры жирных кислот

Димеризация метиловых эфиров жирных кислот:

$$CH_3-(CH_2)_5-CH=CH-CH=CH-(CH_2)_7-CO-O-CH_3 +$$
$$+ CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-CO-O-CH_3 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \begin{array}{l} CH_3-(CH_2)_5-CH-CH=CH-CH-(CH_2)_7-CO-O-CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\ \ | \qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH_3-(CH_2)_7-CH \text{———————} CH-(CH_2)_7-CO-O-CH_3 \end{array}$$

В общем виде молекулу полученного димеризованного метилового эфира можно представить следующим образом:

$$CH_3-O-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-CH_3$$

Реакция получения полиамида может быть представлена в виде:

$$nH_3C-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-CH_3+(n+1)H_2N-R'-NH_2 \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows H_2N-R-NH-[-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH-R'-NH-]_n-H+2nCH_3OH$$

На рис. 2.5 приведена принципиальная технологическая схема получения полиамида.

Метанолиз масла осуществляют в реакторе *1*, снабженном рубашкой для подогрева реакционной массы. В реактор *1* загружают гидроксид натрия из мерника *7*, а воду и метанол — соответственно через счетчики *6* и *5*. После получения (при перемешивании) щелочного раствора метанола в реактор *1* загружают растительное масло из мерника *4*, нагревают содержимое реактора до 65—75 °С и проводят метанолиз в течение 3—4 ч.

По окончании метанолиза температуру в реакторе понижают до 30 °С и дают массе отстояться. Нижний слой — раствор метанола в глицерине — сливают, а из верхнего (метиловые эфиры) отгоняют при остаточном давлении 70—80 кПа и 100 °С метанол, который собирают в вакуум-приемнике *9*. После охлаждения реакционной массы до 40—50 °С ее нейтрализуют серной кислотой, подаваемой из мерника *10*, и промывают горячей водой до нейтральной реакции. Затем под вакуумом проводят осушку, собирая отогнанную воду в вакуум-приемнике *9*. Метиловые эфиры перекачивают в реактор *2* с электроиндукционным обогревом, в котором проводят их димеризацию при 285—295 °С. Во избежание окислительных процессов в реактор подается инертный газ, а в реакционную массу вводится антиоксидант — антрахинон. Реакция димеризации продолжается в течение 1 сут., и по ее завершении отгоняют под вакуумом мономерные эфиры, собираемые в вакуум-приемнике *14*.

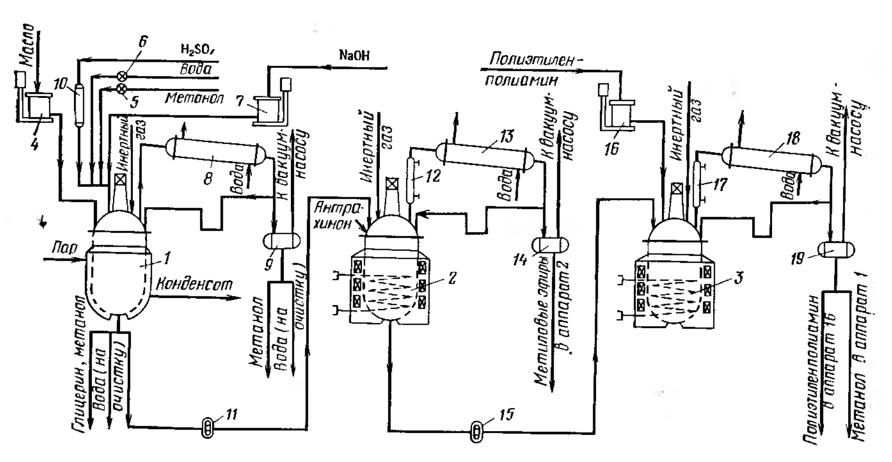


Рис. 2.5. Технологическая схема получения полиамида:

1 — реактор; *2, 3* — реакторы с электроиндукционным обогревом; *4, 7, 16* — весовые мерники; *5, 6* — жидкостные счетчики; *8, 13, 18* — конденсаторы; *9, 14, 19* — вакуум-приемники; *10* — объемный мерник; *11, 15* — насосы; *12, 17* — теплообменники

Димеризованные эфиры из реактора *2* перекачивают насосом *15* в реактор *3* для получения полиамида. Процесс ведут в токе азота. После загрузки димеризованных эфиров в реактор подают полиэтиленполиамин из мерника *16* и постепенно повышают температуру до 200 °С. По мере образования полиамида постепенно отгоняют метанол в вакуум-приемник *19*. Окончание реакции образования полиамида определяют по количеству отогнанного метанола.

По завершении процесса отгоняют избыточный полиэтиленполиамин.

2.3. ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ ОЛИГОМЕРЫ

Фенолоформальдегидные олигомеры представляют собой продукты поликонденсации фенолов с формальдегидом в щелочной или в кислой среде.

Начало промышленного производства фенолоформальдегидных смол относится к 1910 г. В 1912 г. русские ученые Г. С. Петров и И. П. Лосев впервые разработали промышленный способ получения фенолоформальдегидных олигомеров в присутствии кислых катализаторов. За прошедшие с тех пор годы синтезированы и производятся промышленностью сотни других полимеров. Однако и в настоящее время фенолоформальдегидные олигомеры не потеряли своего значения. Это обусловлено ценными свойствами материалов на их основе, а также возможностью получения сырья для их производства не только из нефти, но и из каменного угля, запасы которого весьма велики.

Фенолоформальдегидные олигомеры подразделяются на термопластичные (новолачные) и термореактивные (резольные). По растворимости их подразделяют на спирторастворимые, маслорастворимые и водорастворимые. Кроме того, различают немодифицированные и модифицированные олигомеры. Модифицирование фенолоформальдегидных олигомеров может быть проведено маслами, спиртами, смоляными и жирными кислотами, а также различными пленкообразующими веществами, по отношению к которым фенолоформальдегидные олигомеры играют роль сшивающего (отверждающего) агента.

2.3.1. Химические основы получения

Взаимодействие фенола с формальдегидом происходит в щелочной и кислой средах при температуре 50 °С:

$$C_6H_5OH + CH_2O \rightarrow o\text{-}HOC_6H_4CH_2OH$$

При этом присоединение формальдегида возможно только в *орто-* и *пара-*положения. Одна молекула фенола способна при-

соединить до трех молекул формальдегида с образованием триметилолфенола:

Монометилолфенолы при поликонденсации образуют полимеры линейного строения, являющиеся термопластичными полимерами:

Термореактивные полимеры сетчатого строения могут быть получены только в присутствии триметилолфенола. Строение молекулы такого полимера может быть представлено следующим образом:

Было отмечено также, что с увеличением кислотности реакционной массы возрастает доля замещения в *пара*-положение фенола. В качестве катализаторов чаще всего используют щавелевую, соляную, серную и фосфорную кислоты.

Термореактивные резолы получают в щелочной среде. Образующиеся при этом моно-, ди- и триметилолфенолы достаточно стабильны и могут быть выделены как самостоятельные соединения. Взаимодействие фенолоспиртов в щелочной среде происходит медленно и при повышенных температурах (до 60 °С). Поэтому процесс можно остановить практически на любой стадии поликонденсации и получить олигомер с хорошей растворимостью при избытке формальдегида (экзотермический эффект реакции 58 кДж/моль фенола).

В качестве катализаторов для получения резолов используют гидроксиды натрия, кальция, магния, бария, аммиак и гексаметилентетрамин (ГМТА). При применении гидроксидов металлов наблюдается следующая закономерность: доля *орто*-изомеров возрастает в ряду используемых гидроксидов: Na<Ba<<Ca<Mg. Синтез фенолоформальдегидных олигомеров с высоким содержанием *орто*-замещенных фенолов имеет большое значение для получения быстроотверждающихся материалов.

Резолы, получаемые при катализе аммиаком, резко отличаются от других резолов. Присутствие азометиновых групп (—CH=N—) придает олигомеру характерный желтый цвет.

При взаимодействии фенола, формальдегида и аммиака образуются олигомеры, содержащие звенья дибензиламина и трибензиламина:

дибензиламин

трибензиламин

При использовании в качестве катализатора ГМТА происходит его гидролиз в реакционной массе с образованием аминоспиртов, способных взаимодействовать с фенолом:

Вследствие этого в качестве взаимозаменяемых катализаторов, обеспечивающих достижение одинаковых конечных результатов, могут быть использованы как ГМТА, так и эквивалентное количество аммиака.

Фенолоформальдегидные олигомеры можно получать также при взаимодействии формальдегида с различными замещенными фенолами.

Таблица 2.2. *Свойства основных материалов, используемых для получения фенолоформальдегидных олигомеров*

Вещество	Формула	Молекулярная масса	Плотность, кг/м³	Температура плавления, °C	Температура кипения, °C	Растворимость, г/100 г H_2O	Способ получения
Фенол	C_6H_5OH	94,12	1060	41	182	8	По кумольному методу из бензола при переработке каменноугольной смолы
Крезолы (смесь трех изомеров)	$CH_3C_6H_4OH$	108,14	1040	31, 11, 33*	185—205	5 (при 100 °C)	При переработке каменноугольной смолы
Ксиленолы (смесь шести изомеров)	$(CH_3)_2C_6H_3OH$	122,17	—	27—75	210—225	Труднорастворимы	То же
п-Третичный бутилфенол	$(CH_3)_3CC_6H_4OH$	150,22	900	99	236—238	То же	Синтез из фенола и изобутилена
Формальдегид	CH_2O	30,03	815	—92	—19	Растворим	Окисление метанола
Параформ	$H_2O(CH_2O)_n$	n=8—100	—	150—170	—	При растворении разлагается	Концентрирование формалина под вакуумом

* Приведены значения соответственно для *о*-, *м*- и *п*-крезола.

Свойства основных материалов для синтеза фенолоформальдегидных олигомеров приведены в табл. 2.2.

Реакционная способность фенолов по отношению к формальдегиду зависит от структуры фенолов. Например, фенол, *м*-крезол, 3,5-ксиленол и резорцин являются трехфункциональными; *о*-крезол, *п*-крезол, 2,5- и 3,4-ксиленолы, *п-трет*-бутилфенол — бифункциональными.

При использовании бифункциональных фенолов образуются линейные олигомеры. Для получения разветвленных структур применяют смеси трехфункционального фенола с фенолами более низкой функциональности.

Природа и положение заместителя оказывают большое влияние на реакционную способность фенола. Например, *о*-крезол реагирует с формальдегидом в 0,76 раза медленнее фенола, а *м*-крезол — в 2,28 раза быстрее; 3,5-ксиленол — в 7,75 раза быстрее фенола.

Формальдегид представляет собой газообразное вещество. В промышленности он обычно применяется в виде водного раствора 37%-ной концентрации, называемого *формалином*. Формальдегид в растворе склонен к полимеризации с образованием полиоксиметиленгликолей (параформа), выпадающих в осадок:

$$H_2O + nCH_2O \rightleftarrows HO-[-CH_2-O-]_n-H,$$

где n колеблется от 12 до 100.

Для стабилизации формалина в него вводят 8—15% метанола. Кроме того, в формалине содержится около 0,15% муравьиной кислоты, образующейся при его получении.

2.3.2. Свойства и применение

Свойства фенолоформальдегидных олигомеров в значительной степени определяются условиями их получения: мольным соотношением фенола и формальдегида, типом катализатора, температурным режимом.

Фенолоформальдегидные олигомеры относятся к числу наиболее термостойких органических полимеров: при температурах до 300 °C они практически не претерпевают никаких изменений; в основном удаляются непрореагировавшие остаточные фенол и формальдегид. При более высоких температурах происходит образование пероксидов по метиленовой группе с последующим их разложением. Широкое применение фенолоформальдегидных олигомеров обусловлено их высокой термостойкостью, поскольку материалы и изделия на их основе в процессе эксплуатации подвергаются воздействию интенсивных тепловых нагрузок (например, фрикционные материалы).

Фенольные соединения легко окисляются с образованием хиноидных группировок. Первой стадией этого процесса является образование относительно стабильных фенокси-радикалов, способных к образованию хиноидных группировок:

за счет чего полимер приобретает красноватый оттенок. Следует отметить, что стабильность фенокси-радикалов значительно выше у замещенных фенолов и увеличивается с возрастанием молекулярной массы заместителя.

Таким образом, блокирование фенольного гидроксила, и стабилизация метиленовых групп может обусловить значительное увеличение способности покрытия противостоять термоокислительной деструкции. Это достигается различными способами модификации фенольных олигомеров.

Немодифицированные олигомеры

Немодифицированные фенолоформальдегидные олигомеры составляют наиболее многочисленную группу фенолоформальдегидных олигомеров, растворимых в органических растворителях. Новолачные и резольные олигомеры, полученные на основе незамещенного фенола или других трехфункциональных замещенных фенолов, растворяются в спиртах, сложных эфирах, кетонах и других полярных растворителях.

При использовании замещенных двухфункциональных фенолов образуются олигомеры, растворимые в неполярных растворителях и маслах в том случае, когда число углеводородных атомов у заместителя не менее трех. Отмечено, что растворимость выше у олигомеров, полученных на основе паразамещенных фенолов, и возрастает с увеличением массы заместителя.

Новолачные олигомеры имеют линейную структуру и термопластичны благодаря отсутствию свободных метилольных групп. Это твердые хрупкие продукты с температурой размягчения 70—90 °С. Они хорошо растворяются в спиртах, что обусловлено высоким содержанием полярных фенольных гидроксильных групп. В неполярных органических растворителях новолачные олигомеры не растворяются.

Они находят применение в производстве спиртовых лаков и политур для покрытий по дереву. Покрытия на основе новолачных олигомеров хрупки и со временем приобретают красноватый оттенок вследствие окисления свободного фенола, остающегося в олигомере при его синтезе. Применение щавелевой кислоты в качестве катализатора способствует стабилизации цвета покрытия благодаря восстанавливающему действию щавелевой кислоты.

Новолачные олигомеры могут участвовать в реакциях с другими олигомерами и мономерами с образованием термореактивных покрытий. Например, при их взаимодействии с эпоксидными олигомерами получаются эпоксидно-новолачные лакокрасочные материалы, обладающие исключительно высокими механическими и защитно-декоративными свойствами.

Резольные олигомеры, полученные на основе бифункциональных фенолов, имеют линейное строение с концевыми метилольными группами. Такие олигомеры, полученные при температурах ниже 70 °С, являются жидкими продуктами со степенью полимеризации 1—2. При 70—95 °С образуются олигомеры с молекулярной массой 700—900, представляющие собой высоковязкие или твердые материалы с температурой размягчения 70—90 °С. Они хорошо растворяются в спиртах, кетонах, эфирах, но не растворяются в неполярных органических растворителях и растительных маслах.

Резольные олигомеры, полученные при использовании трехфункциональных фенолов, являются термореактивными олигомерами, способными при нагревании образовывать трехмерные структуры за счет более глубокого протекания реакции поликонденсации. При отверждении таких олигомеров могут проходить реакции поликонденсации по метилольным группам и происходить взаимодействие метилольных групп по *орто*- и *пара*-положениям фенола, оставшихся свободными при синтезе резола.

Отверждение покрытий на основе резольных олигомеров протекает с достаточной скоростью при температурах выше 100 °С, однако уже при 200 °С ухудшаются механические свойства покрытий, и они темнеют.

В присутствии кислых катализаторов отверждение резольных покрытий можно осуществлять с достаточной скоростью и при низких температурах. В качестве катализаторов используют соляную, серную, фосфорную, щавелевую и *п*-толуолсульфокислоты. Кислоты добавляют в лак перед употреблением до достижения значений $pH \leqslant 4$. Соляная и серная кислоты являются наиболее активными катализаторами, однако не могут быть применены в покрытиях по металлу вследствие их агрессивности.

Покрытия на основе резолов обладают высокой термостойкостью (могут длительное время эксплуатироваться при температурах 160—170 °С), высокой кислотостойкостью. Способность фенольных гидроксильных групп взаимодействовать с гидроксидами металлов приводит к некоторому снижению щелочестойкости покрытий. Резольные олигомеры образуют покрытия с высокой твердостью, но с невысокими адгезией и эластичностью. Под действием света покрытия темнеют и делаются более хрупкими.

В основном резольные олигомеры применяются для антикоррозионной защиты черных металлов, а также в производстве электроизоляционных лаков, пропиточных материалов и клеев.

Плохая совместимость с маслами и другими пленкообразующими веществами и нерастворимость в дешевых лаковых растворителях ограничивают применение фенолоформальдегидных олигомеров. Для улучшения этих свойств используют фенолоформальдегидные олигомеры на основе замещенных фенолов.

Основной целью модификации является улучшение механических свойств покрытий по сравнению с покрытиями на основе немодифицированных резольных и новолачных олигомеров.

В производстве лакокрасочных материалов применяют следующие способы модификации: этерификация спиртами; взаимодействие с кислотами канифоли и с растительными маслами. При введении модифицирующего компонента в молекулу фенолоформальдегидного олигомера улучшаются растворимость в традиционных органических растворителях и совместимость с другими пленкообразователями.

Этерификацию метилольных групп резольных олигомеров обычно проводят бутанолом, поскольку при использовании спиртов с меньшим числом углеродных атомов не достигаются требуемые эластичность покрытия и растворимость олигомера.

Метилольные группы в *пара*-положении более активны по сравнению с метилольными группами в *орто*-положении вследствие наличия внутримолекулярной водородной связи у последних. Бутанолизация протекает быстро при низких температурах (до 40 °C) в присутствии кислых катализаторов и более медленно — при нагревании в щелочной среде.

Свойства бутанолизированного резольного олигомера можно регулировать количеством вводимого бутанола (степень бутанолизации) и другими условиями синтеза. Следует отметить, что бутанолизированные фенольные олигомеры можно получать с использованием любых фенолов, применяемых в производстве олигомеров этого типа.

Отверждение бутанолизированных резольных олигомеров протекает по обычной схеме. Однако при температурах около 150 °C бутоксильные группы могут разлагаться с высвобождением метилольных групп, которые в свою очередь в дальнейшем могут вступать в реакцию поликонденсации.

Бутанолизированные резольные олигомеры обычно используют в композициях с эпоксидными олигомерами. Полученные покрытия обладают высокими химической стойкостью и эластичностью, применяются в производстве лаков для консервной тары и для других целей.

Бутанолизация фенолоформальдегидных олигомеров дает возможность улучшить их совместимость с растительными маслами, что в свою очередь позволяет применять последние в качестве модификаторов резольных олигомеров.

Взаимодействие канифоли и растительного масла с фенолоформальдегидными олигомерами происходит с участием сопряженных двойных связей в молекулах канифоли и масла по ре-

акции Дильса — Альдера с метилольными группами и фенольными гидроксильными группами в молекуле олигомера:

$$\cdots-H_2C-C_6H_3(OH)-CH_2O \; + \; \begin{matrix} CH-\cdots \\ \| \\ CH \\ | \\ CH \\ \| \\ CH-\cdots \end{matrix} \xrightarrow{-H_2O}$$

$$\longrightarrow \cdots-H_2C-C_6H_3(-O-)-CH_2-CH(\vdots)-CH{=}CH-CH(\vdots)-O \text{ (цикл)}$$

Резольные олигомеры, модифицированные канифолью, используют в качестве добавок к нитратцеллюлозным лакам, алкидам и различным синтетическим пленкообразующим веществам. Они способствуют повышению твердости и химической стойкости покрытий. Однако при модификации канифолью в молекулу олигомера вводится большое количество карбоксильных групп, что отрицательно сказывается на водостойкости покрытия. Поэтому для модификации предложено использовать глицериновые или пентаэритритовые эфиры канифоли.

При модификации фенольных олигомеров растительными маслами улучшаются эластичность и адгезия покрытий. Для модификации можно использовать олигомеры на основе замещенных фенолов (на *п-трет*-бутилфеноле) и бутанолизированные резольные олигомеры.

Взаимодействие резольного олигомера с маслом проходит при высокой температуре (170—180 °C). Отверждение такого покрытия происходит в основном за счет окислительной полимеризации по двойным связям в молекулах растительного масла (подобно отверждению модифицированных алкидов). В том случае, когда модифицирование резольного олигомера проводится при 100—110 °C, происходит только взаимное растворение масла и резола, а химическое взаимодействие может произойти при отверждении покрытия при 170—180 °C.

Покрытия, полученные на основе модифицированных маслами резольных олигомеров, обладают, наряду с хорошей адгезией и эластичностью, также высокими кислото-, масло- и бензостойкостью и электроизоляционными свойствами.

2.3.3. Технология получения

Типовые технологические процессы синтеза фенолоформальдегидных олигомеров будут рассмотрены на примерах получения смолы ФПФ-1 и смолы 101.

Процесс получения бутанолизированной смолы ФПФ-1 состоит из следующих основных стадий: приготовления 15%-ного водного раствора NaOH и 10%-ного водного раствора H_2SO_4; синтеза смолы и типизации готового продукта. В свою очередь основными операциями при синтезе смолы являются конденсация, подкисление, промывка, вакуум-сушка бутанольного раствора смолы, фильтрация этого раствора и отгонка избыточного бутанола.

Технологическая схема получения смолы ФПФ-1 приведена на рис. 2.6. Используемые при синтезе смолы реагенты вводят в следующих соотношениях (в пересчете на 100%-ное сырье):

Компонент	Содержание, % (масс.)	Компонент	Содержание, % (масс.)
n-Третичный бутилфенол ПТБФ	25	Гидроксид натрия	0,68
Фенол	8,3	Серная кислота	1,06
Формальдегид	15,86	Бутанол	49,1

В реактор *1* загружают предварительно расплавленный или кристаллический фенол и одновременно включают обогрев. В случае использования расплавленного фенола его загружают через обогреваемый мерник, а транспортирование его к мернику и реактору осуществляют по обогреваемым трубопроводам. Затем загружают расчетное количество воды, повышают температуру в реакторе до 60—70 °С и перемешивают до полного растворения фенола. Затем в реактор подают требуемое по рецептуре количество формалина и ПТБФ. После перемешивания в течение 1 ч приступают к загрузке NaOH. Поскольку реакция конденсации экзотермична, раствор гидроксида натрия загружают медленно с одновременным его охлаждением, температура реакционной массы не должна превышать 40 °С. По окончании загрузки NaOH проверяют pH реакционной массы, который должен быть в пределах 9,0—9,5.

После этого повышают температуру в реакторе до 60 °С и в течение 10 ч проводят конденсацию при постоянном перемешивании. Затем температуру повышают до 80 °С и выдерживают массу до достижения вязкости пробы, разбавленной бутанолом в соотношении 2 : 1, не более 25 с (по ВЗ-4) при 20 °С.

После охлаждения массы в реакторе до 40 °С отдельными порциями загружают 10%-ный раствор серной кислоты. После введения каждой порции кислоты содержимое реактора перемешивают 20—30 мин и проверяют pH. Подкисление заканчивают при достижении pH 4,0—5,0. Затем перемешивание прекращают и дают массе отстояться. Нижний слой (подсмольная вода) представляет собой водный раствор сульфата натрия, верхний слой — смола (конденсат). Если в течение 1,5 ч не происходит расслаивания, в реактор добавляют бутанол.

Поскольку после расслаивания и слива подсмольной воды не обеспечивается полная очистка смолы от сульфата натрия, необходима промывка ее водой. Эту операцию проводят при 60—70 °С, несколько раз отстаивая и сливая промывную воду до полного отсутствия в ней ионов SO_4^{2-} и до pH

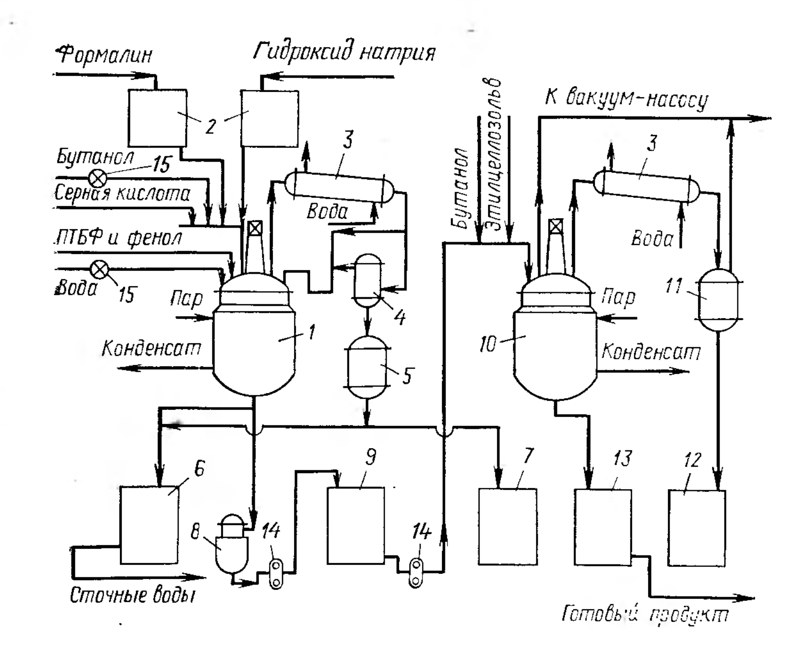


Рис. 2.6. Технологическая схема получения бутанолизированного фенолоформальдегидного олигомера:

1 — реактор; *2* — мерники; *3* — конденсатор; *4* — разделительный сосуд; *5* — приемник; *6* — емкость для сточных вод; *7*, *12* — емкости для бутанола; *8* — фильтр; *9* — промежуточная емкость; *10* — реактор для бутанолизации; *11* — вакуум-приемник; *13* — сборник для готового продукта; *14* — насос; *15* — жидкостные счетчики

водной вытяжки, равной не менее 4—5. Промывные воды и подсмольную воду сливают в емкость, а затем подают их на регенерацию бутанола.

Вакуум-сушку раствора смолы проводят азеотропным методом, добавляя в реактор бутанол. Азеотропная отгонка воды производится при 40—90 °С и остаточном давлении 89—93 кПа. Водный слой из разделительного сосуда *4* сливается в вакуум-приемник *5*, где происходит дополнительное расслаивание с отделением бутанола. Образующийся водный слой сливается в емкость для сточных вод *6*, а бутанольный — в емкость *7* и используют на стадии растворения смолы. После фильтрации бутанольный раствор конденсата собирается в емкости *9*, откуда поступает в реактор *10* для бутанолизации и отгонки избыточного бутанола. Эти стадии проводят одновременно, при 70—98 °С и остаточном давлении 80—93 кПа.

Процесс отгонки бутанола контролируется по вязкости и содержанию нелетучих веществ. Отогнанный бутанол собирается в вакуум-приемнике *11* и сливается в емкость *12*, из которой его подают на стадию конденсации. По окончании отгонки бутанола в аппарат добавляют этилцеллозольв, когда температура реакционной смеси достигнет 30—40 °С. Фасовку в тару можно производить непосредственно из реактора *10* или из сборника *13*, в который сливается раствор смолы из нескольких реакторов. В последнем случае проводится усреднение показателей продукта, изготовленного в разных реакторах, что дает возможность получить более однородную продукцию.

Готовый продукт представляет собой 60%-ный раствор смолы ФПФ-1 в смеси бутанола и этилцеллозольва. По внешнему виду — эта вязкая прозрачная жидкость от вишневого до красно-коричневого цвета.

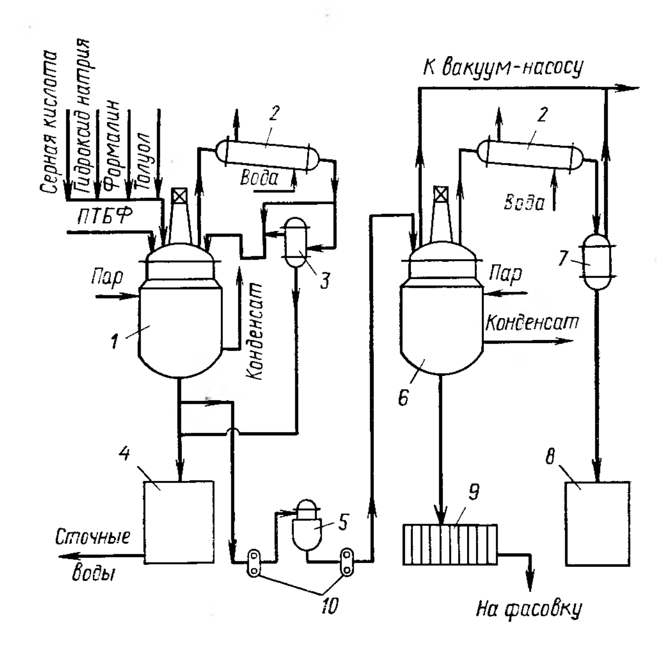


Рис. 2.7. Технологическая схема получения фенолоформальдегидной смолы 101:
1 — реактор; *2* — конденсатор; *3* — разделительный сосуд; *4* — емкость для сточных вод; *5* — фильтр; *6* — реактор для вакуум-отгонки; *7* — вакуум-приемник; *8* — емкость для толуола; *9* — вагон-холодильник; *10* — насосы

Водно-бутанольный и сухой бутанольный дистиллят используют для проведения последующих синтезов, а подсмольная, промывная и поддистиллятная воды поступают на установку регенерации бутанола. Выделенный бутанол может быть использован в дальнейшем для проведения последующих процессов.

Смола 101 является продуктом взаимодействия ПТБФ с формальдегидом в щелочной среде и относится к группе 100%-ных смол. Процесс ее получения состоит из стадий приготовления 15%-ного раствора NaOH и 30%-ного раствора H_2SO_4; синтеза смолы (конденсации); подкисления и растворения в толуоле; сушки толуольного раствора смолы и фильтрации этого раствора; отгонки толуола, термообработки, охлаждения и фасовки готовой продукции.

Технологическая схема получения смолы 101 приведена на рис. 2.7. Используемые при синтезе реагенты вводят в следующих соотношениях (в пересчете на 100%-ное сырье):

Компонент	Содержание, % (масс.)	Компонент	Содержание, % (масс.)
ПТБФ	68,2	Гидроксид натрия	4,4
Формальдегид	21,3	Серная кислота	6,1

На растворение расходуется 100—150% толуола в пересчете на массу ПТБФ.

В реактор *1* заливают раствор гидроксида натрия, загружают кристаллический ПТБФ и включают мешалку. Содержимое реактора нагревают до 90 °С и выдерживают 2 ч. Во избежание вспенивания нагрев следует производить равномерно. Затем массу охлаждают до 50 °С и медленно загружают формалин. По окончании загрузки формалина температуру реакционной массы повышают до 65 °С и проводят конденсацию в течение 3 ч. Конденсатор *2* при этом работает как обратный.

Конденсация считается законченной, если при подкислении 5 мл реакционной массы 30%-ным раствором серной кислоты выделяется слой смолы толщиной 2,0—2,7 мм. Затем массу охлаждают до 55 °С, загружают толуол и проводят подкисление раствором серной кислоты. Загрузку серной кислоты ведут до полного отделения смоляного слоя. Нижний слой (подсмольную воду) сливают из реактора и направляют на станцию обезвреживания сточных вод.

После слива подсмольной воды проверяют вязкость толуольного раствора смолы и при необходимости добавляют толуол. Сушка толуольного раствора проводится при атмосферном давлении и температуре 80—95 °С азеотропным методом. Вода из разделительного сосуда *3* сливается в емкость *4*, откуда поступает на станцию обезвреживания сточных вод. По окончании сушки раствор охлаждают до 50—60 °С, и он поступает на фильтрацию.

Отфильтрованный раствор подают в реактор *6* для отгонки толуола. Процесс ведется под вакуумом при 60—90 °С. По окончании отгонки вакуумирование прекращают, смолу нагревают до 120—140 °С и выдерживают до достижения температуры затвердевания. Процесс термообработки сопровождается вспениванием, поэтому нагрев и выдержку необходимо вести, поддерживая по возможности постоянство температуры. В случае сильного вспенивания следует применять принудительный отсос паров и газов из аппарата при остаточном давлении 6,66—13,3 кПа. После термообработки смолу быстро сливают в вагон-холодильник *9*. Поскольку при охлаждении смола переходит в твердое состояние, для более полного опорожнения реактора его обогревают до конца операции. Охлаждение смолы до комнатной температуры в вагоне-холодильнике проводят за 1—2 ч. Затем твердую смолу выгружают, дробят на куски размером 25×25 мм и фасуют в тару.

По внешнему виду смола 101 представляет собой хрупкое вещество от светло-желтого до темно-коричневого цвета.

Особенности технологии. При проведении описанных технологических процессов на 1 т готового продукта приходится более 1,5 т сточных вод. Бо́льшую часть этих вод составляет вода, вводимая с формалином и водными растворами щелочи и кислот. При получении бутанолизированных олигомеров количество сточных вод увеличивается за счет промывок. По описанному способу емкость аппарата используется не полностью, так как в него загружают водные растворы формальдегида и щелочи. В связи с этим значительно снижается производительность установки. Замена формалина параформом дает возможность частично снизить объем сточных вод, а замена щелочи третичными аминами позволяет исключить введение в реакционную массу сульфата натрия и соответственно — операцию отмывки от него олигомера. Это объясняется тем, что третичные амины можно удалять из реакционной массы после заверше-

ния конденсации простой отгонкой, исключив операции подкисления. Однако из-за высокой токсичности третичных аминов их применение ограничено и совершенно исключено для приготовления консервных лаков.

2.4. АМИНОФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ ОЛИГОМЕРЫ

К группе аминоформальдегидных олигомеров относятся карбамидо- и меламиноформальдегидные олигомеры, промышленный выпуск которых в нашей стране начался в 1950 г.

2.4.1. Классификация и химические основы получения

Аминоформальдегидные олигомеры в зависимости от растворимости разделяют на растворимые в органических растворителях и в воде, а в зависимости от исходных компонентов — на карбамидоформальдегидные и меламиноформальдегидные.

Поликонденсация формальдегида с карбамидом и меламином протекает в несколько стадий. Вначале происходит присоединение формальдегида с образованием метилольных производных с последующей их конденсацией. Свойства карбамида и меламина приведены в табл. 2.3.

Карбамид взаимодействует с формальдегидом как в кислой, так и в щелочной и нейтральной средах. Присоединение формальдегида происходит по аминогруппам в молекуле карбамида. Теоретически одна молекула карбамида может присоединить четыре молекулы формальдегида.

Таблица 2.3. *Свойства основных материалов, используемых для получения аминоформальдегидных олигомеров*

Соединение	Формула	Молекулярная масса	Плотность, кг/м³	Температура плавления, °С	Растворимость, г/100 г H_2O	Способ получения
Карбамид	$H_2N-C(=O)-NH_2$	60,05	1330	133*	78	Взаимодействие аммиака с диоксидом углерода
Меламин	$C_3N_3(NH_2)_3$ (2,4,6-триамино-1,3,5-триазин)	126,12	1600	350	0,3	Синтез из цианамида и аммиака

* При кипении разлагается.

В щелочной среде присоединение одной молекулы формальдегида происходит легко даже при комнатной температуре с образованием монометилолкарбамида:

$$H_2N-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH_2 + CH_2O \xrightarrow{pH>7} H_2N-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH-CH_2OH$$

карбамид — монометилолкарбамид

Реакционная способность иминной группы (—NH—) значительно ниже реакционной способности аминной группы, чем и обусловлена низкая скорость реакции присоединения второй метилольной группы к одному и тому же атому азота.

Образование симметричного диметилолкарбамида происходит только при нагревании:

$$H_2N-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH-CH_2OH + CH_2O \xrightarrow{pH>7}$$

$$\longrightarrow HOCH_2-NH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH-CH_2OH$$

Присоединение третьей молекулы формальдегида протекает со скоростью, в десятки раз меньшей скорости реакции образования монометилолкарбамида. Вследствие этого для достижения относительно большей доли триметилолкарбамида в продуктах взаимодействия карбамида и формальдегида реакцию проводят при значительном избытке формальдегида. В нейтральной среде описанные реакции протекают с малой скоростью.

С увеличением щелочности среды (pH>8) реакции образования метилольных производных значительно ускоряются. В этих условиях при температуре ниже 60 °С метилолкарбамиды относительно устойчивы. При более высокой температуре они конденсируются по метилольным группам с образованием простой эфирной связи:

$$HOH_2C-HN-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH-CH_2OH + HOH_2C-HN-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH-CH_2OH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow HOH_2C-HN-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH-CH_2-O-H_2C-HN-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH-CH_2OH +$$

$$+ H_2O$$

Эта реакция не подвержена щелочному катализу. Конденсация метилолкарбамидов ускоряется в кислой среде при $2<pH<7$. В этих условиях возможно протекание реакций метилольной группы с амино-, имино- и метилольными группами.

При $pH>4$ преобладает реакция с амино- и иминогруппами с образованием метиленовых мостиков:

$$HOH_2C-HN-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH-CH_2OH+$$

$$+HOH_2C-HN-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH-CH_2OH\rightarrow$$

$$\rightarrow HOH_2C-HN-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH-CH_2-\underset{\underset{HOH_2C}{|}}{N}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH-CH_2OH+H_2O$$

При $4<pH<7$ образуются продукты конденсации как с метиленовыми мостиками, так и с простыми эфирными связями при взаимодействии по метилольным группам.

Взаимодействие карбамида и формальдегида в кислой среде приводит к образованию метилольных производных и метиленкарбамида:

$$H_2N-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH_2+CH_2O\rightarrow H_2N-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH-CH_2OH$$

монометилолкарбамид

$$H_2N-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH_2+CH_2O\rightarrow H_2N-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-N=CH_2+H_2O$$

метиленкарбамид

Метиленкарбамид является нежелательным продуктом, так как он не участвует в дальнейших реакциях образования олигомера.

Содержание метиленкарбамида в продуктах реакции зависит от условий проведения процесса. Так, в водной среде при $pH\approx4$ доля метиленкарбамида снижается, но все еще достаточно велика. Поскольку метилольные производные в кислой среде легко конденсируются, управление процессом взаимодействия карбамида и формальдегида весьма затруднительно, поэтому олигомеры получают обычно в две стадии. На первой стадии получают ди- и триметилольные производные карбамида при избытке формальдегида.

Реакцию ведут в нейтральной или слабощелочной среде ($7<pH<7,5$) при температуре до 60 °C.

Следует учитывать возможность протекания побочных реакций формальдегида в водной щелочной среде:

реакция Канниццаро:

$$2CH_2O+H_2O\rightarrow CH_3OH+HCOOH$$

окисление формальдегида кислородом воздуха:

$$2CH_2O+O_2\rightarrow 2HCOOH$$

Образование муравьиной кислоты может привести к снижению pH до 6. Поэтому на первой стадии pH поддерживают на заданном уровне путем добавления аммиака или триэтаноламина. Вторую стадию — конденсацию метилольных производных — проводят при $4,5<pH<6$ и 70—90 °C, поскольку в этих условиях реакция образования олигомера протекает с оптимальной скоростью и легко поддается контролю. Подкисление обычно проводят слабыми кислотами: щавелевой, муравьиной, фталевым ангидридом и др.

М е л а м и н может присоединить шесть молекул формальдегида с образованием гексаметилолмеламина:

$$(HOH_2C)_2N-\text{[триазиновое кольцо C}_3\text{N}_3\text{]}$$

(структура: триазиновый цикл, у каждого атома C — группа $N(CH_2OH)_2$; слева $(HOH_2C)_2N-C$, справа $C-N(CH_2OH)_2$, сверху $N(CH_2OH)_2$)

Присоединение формальдегида происходит последовательно с образованием смеси различных метилольных производных меламина. Состав смеси в значительной степени зависит от исходного соотношения меламина и формальдегида.

Так, при соотношении формальдегид : меламин = 1 в реакцию вступает лишь около 40% меламина и образуется монометилолмеламин. При увеличении соотношения исходных компонентов до 5—7 в составе продуктов реакции содержится около 20% триметилолмеламина и до 9% тетраметилолмеламина. Для образования пента- и гексаметилольных производных соотношение формальдегид : меламин увеличивают до 10—15. При таких условиях содержание гексаметилольного производного составляет несколько процентов. Для того чтобы меламин полностью вступил в реакцию, соотношение исходных компонентов должно быть не менее 7.

Присоединение формальдегида к меламину проходит с заметной скоростью при 35—50 °C в нейтральной среде. При $pH\geqslant9,5$ скорость образования метилольных производных значительно возрастает.

Следует заметить, что меламин плохо растворяется в формалине и в воде при низких температурах. Этим обусловлена

необходимость проведения реакции взаимодействия меламина с формальдегидом при температурах 70—80 °С. В этих условиях ускоряется процесс присоединения формальдегида к меламину даже в отсутствие катализатора, поэтому процесс часто ведут при 70—80 °С, поддерживая значение водородного показателя на уровне $7 \leqslant pH < 8$.

В кислой среде при $pH \geqslant 2$ меламин почти полностью превращается в одноосновную сопряженную кислоту:

N
H_2N - C C - NH_2
N NH
C
$^{+}NH_2$

Сопряженная одноосновная кислота обладает низкой реакционной способностью. Поэтому метилольные производные меламина обычно получают либо в нейтральной, либо в щелочной среде. Кислотный катализ взаимодействия меламина с формальдегидом более эффективен при $pH < 2$.

Конденсация метилольных производных меламина может происходить при взаимодействии метилольных групп с аминогруппами с образованием метиленовых мостиков:

$NHCH_2OH$ HNH
HOH_2CHN - C C - NH_2 + H_2N - C C - $NHCH_2OH$ $\xrightarrow{-H_2O}$

NH - CH_2 — NH
→ HOH_2CHN - C C - NH_2 H_2N - C C — $NHCH_2OH$ + H_2O

Эта реакция преобладает, если в реакционной смеси присутствуют в основном моно- и диметилолпроизводные меламина.

При наличии три- и тетраметилолмеламинов их конденсация протекает по метилольным группам с образованием про-

стых эфирных связей:

$NHCH_2OH$ HOH_2CNH
HOH_2CHN - C C - $NHCH_2OH$ + $\xrightarrow{-H_2O}$

HN - CH_2 - O - H_2C - NH
→ HOH_2CHN - C C - $NHCH_2OH$

Скорость конденсации метилольных производных меламина максимальна при pH 4—4,5.

2.4.2. Свойства и применение

Карбамидоформальдегидные олигомеры термореактивны и имеют степень полимеризации $\bar{x} = 5—8$. Немодифицированные аминоформальдегидные олигомеры растворяются в воде благодаря присутствию гидрофильных метилольных групп и невысокой молекулярной массы олигомера. Для придания растворимости в органических растворителях, а также совместимости с другими пленкообразователями проводят этерификацию метилольных групп спиртами. Растворимость олигомера повышается с увеличением длины углеводородной цепи в молекуле модифицирующего спирта, однако уменьшается растворимость метилольных производных в этом спирте, что значительно усложняет технологию получения олигомера. Оптимальные результаты были получены при использовании бутанола.

Малобутанолизированные карбамидоформальдегидные олигомеры характеризуются высокой реакционной способностью и используются в лакокрасочных материалах, отверждаемых при температурах около 100 °С или в нормальных условиях в присутствии кислых катализаторов. Олигомеры со средней степенью бутанолизации отличаются средней реакционной способностью и входят в состав композиций, отверждаемых при 120—130 °С. При высокой степени бутанолизации отверждение покрытий происходит при температуре выше 130 °С.

Для получения меламиноформальдегидных олигомеров, способных отверждаться при нормальной температуре в результа-

те окислительной полимеризации, в их состав можно вводить ненасыщенные спирты, например аллиловый спирт $CH_2{=}CH{-}CH_2OH$.

Карбамидоформальдегидные олигомеры как индивидуальные пленкообразующие вещества не применяются. Их используют в качестве модификаторов и сшивающих агентов для других синтетических полимеров. Наиболее часто их используют совместно с алкидными олигомерами.

Карбамидоформальдегидные и меламиноформальдегидные олигомеры в сочетании с другими пленкообразующими веществами применяют в различных композициях, наносимых на деревянные и металлические поверхности (при окраске приборов, холодильников, стиральных машин, велосипедов, деталей автомобилей и т. д.). Отличительной особенностью карбамидоформальдегидных олигомеров является бесцветность, что имеет большое значение при использовании их в производстве светлых эмалей. Материалы, наносимые на металл, отверждают при высоких температурах. Обычно их применяют в смеси с тощими алкидными олигомерами.

Лакокрасочные материалы на основе альдегидных олигомеров, наносимые по дереву, должны отверждаться при обычной температуре или при нагревании до температуры не выше 60 °С. Для этого в композицию добавляют кислый катализатор (соляную или фосфорную кислоту). Алкидный компонент играет в основном роль пластификатора. Обычно с этой целью используют алкидные олигомеры средней жирности на дегидратированном касторовом масле. В том случае, когда используемый кислый катализатор активен, что может привести к отверждению связующего в процессе хранения, кислоты вводят непосредственно перед употреблением. Такие лакокрасочные материалы называются двухкомпонентными, или двухупаковочными. В данном случае одним компонентом является раствор пленкообразующего вещества, другим — раствор кислотного отвердителя в воде или растворителе. Такие материалы применяются для лакирования лыж, футляров радиоприемников, телевизоров и различной мебели.

Отверждение меламиноформальдегидных олигомеров, так же как и карбамидоформальдегидных, проходит по метилольным и бутоксильным группам. При этом сильно бутанолизированные смолы отверждаются труднее из-за пониженной реакционной способности бутоксильных групп. Поскольку меламиноформальдегидные олигомеры также образуют хрупкие покрытия, их используют в качестве модификаторов других пленкообразующих веществ. При этом часто их применяют в сочетании с алкидными олигомерами, причем оптимальные результаты были получены при содержании в смеси около 35% меламиноформальдегидного олигомера. Алкидные олигомеры (тощие и средней жирности) образуют очень стойкие покрытия горячей сушки по металлу.

В отличие от карбамидоалкидных меламиноалкидные композиции быстрее отверждаются при более низких температурах (до 120 °С). Меламиноалкидные покрытия обладают большими водостойкостью, атмосферостойкостью и стабильностью цвета при нагревании. По атмосферостойкости они также превосходят мочевиноформальдегидные олигомеры, что обусловливает их широкое применение для окраски автомобилей, сельскохозяйственных машин, приборов и т. д.

2.4.3. Технология получения

При организации технологического процесса получения бутанолизированных карбамидоформальдегидных олигомеров следует иметь в виду, что от соблюдения технологического регламента зависят свойства получаемого продукта. Это обусловлено тем, что свойства олигомеров зависят от степени бутанолизации, а скорости возможных реакций — от pH реакционной массы.

Бутанолизация карбамидоформальдегидных олигомеров легко проходит в слабощелочной среде с одновременным протеканием процесса поликонденсации. Для нормального прохождения процесса важно, чтобы требуемая степень этерификации достигалась раньше завершения процесса поликонденсации. В противном случае будет получен полимер с плохими растворимостью и совместимостью. Высокая степень бутанолизации при низкой степени поликонденсации обеспечивает получение низковязкой смолы с малой скоростью отверждения и хорошей растворимостью. Таким образом, на стадии бутанолизации можно регулировать свойства смолы путем подбора определенных количеств и типа кислого катализатора, температуры реакции и соотношения компонентов.

Обычно на 1 моль карбамида требуется 1,2—2,5 моль формальдегида и 0,5—1,0 моль бутанола. Практически бутанол вводят в большем количестве, поскольку одновременно он служит еще и растворителем. При низких значениях pH и невысоких температурах этерификация бутанола протекает легче.

При получении бутанолизированных карбамидоформальдегидных олигомеров трудно поддерживать заданное значение pH среды, которое в процессе реакции меняется, что затрудняет получение стандартных продуктов при проведении различных синтезов. Изменения pH могут быть вызваны присутствием в формалине примесей муравьиной кислоты (муравьиная кислота в количестве около 0,1% заметно влияет на pH среды).

Технологическая схема получения бутанолизированных карбамидоформальдегидных олигомеров приведена на рис. 2.8.

Технологический процесс включает следующие стадии: получение метилольных производных и их конденсацию, вакуум-сушку, бутанолизацию олигомера и отгонку бутанола.

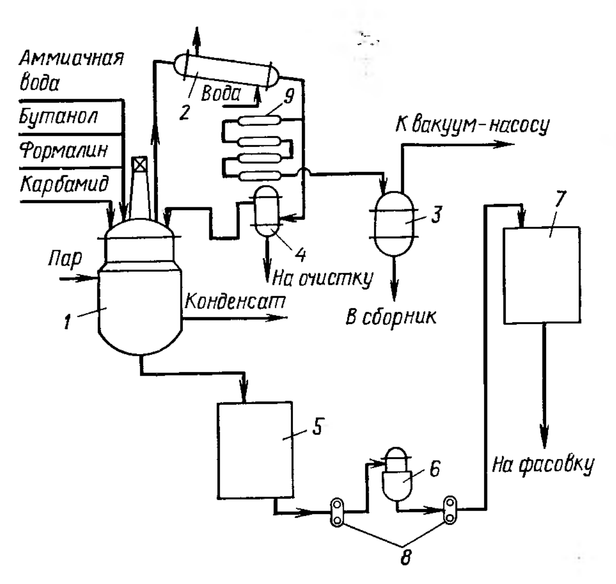


Рис. 2.8. Технологическая схема получения карбамидоформальдегидного олигомера:

1 — реактор; *2* — конденсатор; *3* — вакуум-приемник; *4* — разделительный сосуд; *5* — промежуточная емкость; *6* — фильтр; *7* — емкость для готового продукта; *8* — насосы; *9* — теплообменник

В реактор *1* загружают формалин и при перемешивании нейтрализуют водным раствором аммиака до pH среды 7—8. Затем при перемешивании загружают карбамид и перемешивают смесь до полного его растворения.

После этого проводят реакцию конденсации формальдегида с карбамидом при одновременной отгонке части воды, введенной с формалином и раствором аммиака. Эта стадия производится при 50—65 °С и остаточном давлении 86,6—98,6 кПа. Предварительная отгонка воды позволяет более рационально использовать реакционную аппаратуру. Отогнанную воду передают для приготовления исходных растворов.

Затем при атмосферном давлении в реактор загружают бутанол и фталевый ангидрид до pH среды 4,5—5,5. Реакционную смесь нагревают до 90 °С и выдерживают при постоянном перемешивании в течение 1 ч. После этого приступают к вакуум-сушке раствора. Процесс ведут при 50—65 °С и остаточном давлении 86,6—98,6 кПа. В этих условиях процесс конденсации метилольных производных практически не происходит, и исключается опасность перехода смолы в нерастворимое состояние. Отгонка воды производится азеотропным методом. Завершение вакуум-сушки определяется по прекращению расслаивания дистиллята в разделительном сосуде *4* и по самопроизвольному повышению температуры в реакторе.

По окончании вакуум-сушки производят глубокую отгонку бутанола при 90—94 °С и остаточном давлении 53,5—73,3 кПа до получения раствора заданной вязкости.

Охлажденный раствор фильтруют и фасуют в тару, либо собирают в емкость *7*, откуда по мере необходимости его отбирают и расходуют.

По внешнему виду бутанолизированный карбамидоформальдегидный олигомер представляет собой прозрачную вязкую бесцветную или желтовато-бирюзовую жидкость.

Технологический процесс получения меламиноформальдегидных олигомеров принципиально не отличается от технологического процесса получения карбамидоформальдегидных олигомеров. Различие состоит только в степени нейтрализации формалина в начале процесса. В производстве меламиноформальдегидных смол формалин нейтрализуют раствором аммиака до pH 6—7. В слабокислой среде возможно образование метилольных производных меламина.

Усовершенствование технологического процесса получения аминоальдегидных олигомеров должно быть направлено на снижение количества сточных вод, требующих очистки. Большую часть сточных вод составляет вода, введенная с водными растворами формальдегида и аммиака. Поэтому, так же как и в производстве фенолоформальдегидных олигомеров, прогрессивным направлением является использование кристаллического параформа и летучих третичных аминов в качестве щелочного катализатора. Несмотря на более высокую стоимость параформа по сравнению с формалином, при его применении достигается экономия за счет более эффективного использования оборудования и уменьшения количества водно-бутанольного дистиллята.

2.5. ЭПОКСИДНЫЕ ОЛИГОМЕРЫ

Первые сведения об эпоксидных олигомерах были опубликованы в начале 40-х годов нашего столетия, а в 50-х годах началось их промышленное производство. Благодаря высокой химической стойкости покрытий и способности совмещаться со многими известными пленкообразующими веществами эпоксидные олигомеры в настоящее время получили весьма широкое применение в различных отраслях промышленности.

В зависимости от исходных продуктов эпоксидные олигомеры можно разделить на группы: диановые олигомеры, алифатические эпоксидные олигомеры, циклоалифатические олигомеры.

Д и а н о в ы е о л и г о м е р ы могут быть немодифицированные и модифицированные. К модифицированным следует отнести эпоксиэфиры, полиэпоксиды и диановые олигомеры, модифицированные другими олигомерами (изоцианатами, аминоформальдегидными и т. д.).

Э п о к с и д н ы е о л и г о м е р ы, как правило, содержат в молекуле не менее двух эпоксидных $-\overset{|}{C}-\overset{|}{C}-$ (с мостиком O между атомами C) или глицидных $-CH_2-CH-CH_2$ (с мостиком O между CH и CH_2) групп. По этим группам в основном происходит образование сетчатого полимера.

Эпоксидные соединения обладают чрезвычайно высокой реакционной способностью. Они легко вступают в реакцию с соединениями, имеющими подвижный атом водорода (вода, спирты, кислоты, амины, фенолы и т. п.):

$$R-\underset{\diagdown O \diagup}{CH-CH_2} + BH \longrightarrow \begin{cases} R-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2-B \\ R-\underset{B}{\underset{|}{CH}}-CH_2-OH \end{cases}$$

В зависимости от природы вещества, с которым взаимодействует эпоксидное соединение, оказывается эффективным как основный, так и кислотный катализ. Так, при реакции эпоксидных соединений с веществами, обладающими слабыми кислотными свойствами (вода, спирты, фенолы, карбоновые кислоты), более эффективен основный катализ. Взаимодействие же алифатических и ароматических аминов ускоряется в присутствии кислых катализаторов.

2.5.1. Диановые эпоксидные олигомеры

Диановые эпоксидные олигомеры являются наиболее распространенными в группе эпоксидных полимеров.

Исходным сырьем для их получения служат 4,4′-дигидроксидифенилпропан, называемый в технике дифенилолпропаном (ДФП), или диан $HO-C_6H_4-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-C_6H_4-OH$, и эпихлоргидрин $\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2-CH}-CH_2Cl$.

Эпихлоргидрин — бесцветная прозрачная жидкость, не смешивающаяся с водой, но растворяющаяся в бензоле, толуоле, ацетоне, спирте и других растворителях. Температура кипения эпихлоргидрина 117—118 °C.

Эпихлоргидрин получают из глицерина и пропилена.

4,4′-Диоксидифенилолпропан (диан) — кристаллический продукт белого цвета, плавящийся при 155—156 °C. Растворяется в спирте, ацетоне, ледяной уксусной кислоте, эфире, бензоле. Температура кипения дифенилолпропана 250—252 °C.

Дифенилолпропан получают конденсацией фенола с ацетоном в присутствии кислых катализаторов. Более совершенным является бескислотный метод, по которому в качестве катализатора используют BF_3. По последнему методу получают более чистый продукт, что особенно важно в производстве эпоксидных олигомеров.

Образование олигомера происходит в щелочной среде по следующей схеме:

$$HO-R-OH + 2\,ClH_2C-\underset{\diagdown O \diagup}{CH-CH_2} \xrightarrow{NaOH}$$

$$\rightarrow \underset{Cl}{\underset{|}{CH_2}}-\underset{HO}{\underset{|}{CH}}-CH_2-O-R-O-CH_2-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-\underset{Cl}{\underset{|}{CH_2}} \xrightarrow{-HCl}$$

$$\rightarrow \underset{\diagdown O \diagup}{CH_2-CH}-CH_2-O-R-O-CH_2-\underset{\diagdown O \diagup}{CH-CH_2} + 2NaCl + 2H_2O$$

$$R = -C_6H_4-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-C_6H_4-$$

В этом процессе щелочь играет роль катализатора присоединения эпихлоргидрина к 4,4′-дигидроксидифенилпропану (диану), а также роль дегидрохлорирующего агента. Глицидиловые эфиры способны реагировать с дианом по концевым эпоксидным группам с увеличением длины цепи:

$$\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2-CH}\;CH_2-O-R-O-CH_2-\underset{\diagdown O \diagup}{CH-CH_2} + HO-R-OH \xrightarrow{NaOH}$$

диглицидиловый эфир

$$\rightarrow \underset{\diagdown O \diagup}{CH_2-CH}-CH_2-O-R-O-CH_2-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2-O-R-OH$$

$$\text{где } R = -C_6H_4-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-C_6H_4-$$

Свободная фенольная группа в молекуле образовавшегося олигомера может присоединить молекулу эпихлоргидрина по приведенной выше схеме.

Таким образом, рост цепи олигомера происходит за счет последовательных реакций присоединения эпоксидной группы к фенолу и регенерирования ее при дегидрохлорировании. Такой

процесс роста цепи характерен для реакций полиприсоединения, но, поскольку в результате протекающих реакций образуется побочный низкомолекулярный компонент (NaCl), диановые олигомеры формально относят к олигомерам конденсационного типа.

С ростом цепи в молекуле олигомера увеличивается содержание гидроксильных групп.

Наряду с основными реакциями протекают также побочные реакции, существенно влияющие на строение и свойства эпоксидных олигомеров. К ним относятся следующие.

1. Присоединение эпихлоргидрина к концевым хлороксидным группам. Эта реакция возможна в том случае, когда полностью не завершилось дегидрохлорирование:

$$R-O-CH_2-\underset{\substack{|\\OH}}{CH}-CH_2Cl + \underset{\diagdown O \diagup}{H_2C-CH}-CH_2Cl \rightarrow$$

$$\rightarrow R-O-CH_2-\underset{\substack{|\\O\\|\\CH_2-\underset{\substack{|\\OH}}{CH}-CH_2-Cl}}{CH}-CH_2-Cl$$

В результате в молекуле смолы остается так называемый «связанный» хлор Cl и уменьшается содержание эпоксидных групп. Очевидно, процесс дегидрохлорирования затормаживается с понижением pH реакционной массы.

2. При раскрытии эпоксидного кольца может образоваться первичная гидроксильная группа:

$$R-OH + \underset{\diagdown O \diagup}{H_2C-CH}-CH_2Cl \rightarrow R-O-\underset{\substack{|\\CH_2OH}}{\overset{\substack{CH_2Cl\\|}}{CH}}$$

В молекулах такого строения процесс дегидрохлорирования не происходит, в результате чего повышается содержание связанного хлора и уменьшается содержание эпоксидных групп в полимере.

3. Образование линейного полимера с повышенным содержанием гидроксильных групп в результате реакции полимеризации по эпоксидным группам:

$$2\underset{\diagdown O \diagup}{H_2C-CH}-CH_2-O-R-O-CH_2-\underset{\diagdown O \diagup}{CH-CH_2} \rightarrow$$

$$\rightarrow \left[\underset{\diagdown O \diagup}{H_2C-CH}-CH_2-O-R-O-CH_2-\underset{\substack{|\\OH}}{CH}-CH_2\right]_2 O$$

Процесс полимеризации по эпоксидным группам может протекать и иным путем:

$$n\underset{\diagdown O \diagup}{H_2C-CH}-CH_2-O-R-O-CH_2-\underset{\diagdown O \diagup}{CH-CH_2} \rightarrow$$

$$\begin{array}{l} \cdots-O-R-O-CH_2-\overset{\vdots}{CH}-CH_2-O \\ \rightarrow \underset{\diagdown O \diagup}{H_2C-CH}-CH_2-O-R-O-CH_2-CH \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad CH_2 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad O \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad CH_2 \\ \cdots-O-R-O-CH_2-\underset{\vdots}{CH}-CH_2-O-CH \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad CH_2-O-R-O-\cdots \end{array}$$

В этом случае полимер имеет сетчатую структуру и не содержит гидроксильных групп. Скорость протекания этой реакции, т. е. содержание полимера сетчатого строения в готовом продукте, зависит от природы и количества щелочных катализаторов.

Из изложенного видно, насколько сложным является процесс получения эпоксидов. Отклонения от установленного режима неизбежно приводят к изменениям структуры полимера. В результате этого число эпоксидных групп, приходящихся на одну молекулу олигомера, меньше двух, а у высокомолекулярных полимеров иногда не превышает 1,3.

При получении диановых эпоксидных олигомеров, как уже было сказано, выделяется большое количество хлорида натрия (250—300 кг на 1 т олигомера). Утилизация этого отхода является серьезной проблемой в технологии производства диановых олигомеров.

Технология получения диановых полимеров. В настоящее время диановые полимеры и олигомеры принято делить на три группы: низкомолекулярные с молекулярной массой 350—500, среднемолекулярные с молекулярной массой 500—1000, высокомолекулярные с молекулярной массой 1000—3500. Особую группу среди диановых полимеров составляют так называемые «фенокси-смолы», молекулярная масса которых колеблется от 25 000 до 70 000.

Основные характеристики диановых полимеров и олигомеров представлены в табл. 2.4.

Таблица 2.4. *Характеристика диановых олигомеров и полимеров*

Молекулярная масса	Содержание эпоксидных групп, % (масс.)	Содержание гидроксильных групп, % (масс.)	Температура размягчения, °C	Вязкость при 40 °C, мПа·с
350—400	24,8—21,5	0,1—0,8	—	800—2000
400—600	21,5—14,5	0,8—2,5	—	20 000—60 000
600—800	14,5—10,0	2,5—4,6	—	2000*
800—1000	10,0—8,0	4,6—5,1	50—55	—
1000—1800	8,0—4,0	5,1—6,5	60—80	—
1800—3500	4,0—2,0	6,5—6,8	85—100	—
30000—60000	0,9	6,8	—	—

* При 100 °C.

Возможность получения такого разнообразия видов олигомеров и полимеров из диана и эпихлоргидрина реализуется при различных условиях взаимодействия этих исходных продуктов.

Низкомолекулярные олигомеры получают при большом избытке эпихлоргидрина, который в данном случае играет роль не только реагента, но и растворителя. Таким образом, процесс получения олигомера протекает до достижения сравнительно высоких степеней завершения реакции в однофазной системе.

Олигомеры со средней и высокой молекулярной массой, в том числе и фенокси-смолы, получают в водно-органической среде с добавкой или без добавки растворителя. Как и в случае низкомолекулярных олигомеров, молекулярная масса средне- и высокомолекулярных эпоксидов в первую очередь зависит от соотношения исходных компонентов (эпихлоргидрина, дигидроксидифенилпропана и щелочи). Важную роль при этом играет и состав органической фазы.

Обычно при синтезе средне- и высокомолекулярных эпоксидов применяют бутанолы, циклогексанон, толуол и ацетон.

При введении в реакционную массу бутанолов (особенно изобутанола) удается получить олигомер с максимальной массой при прочих равных условиях.

Средне- и высокомолекулярные эпоксиды могут быть получены при взаимодействии низкомолекулярных олигомеров с дианом:

$$2H_2\underset{\diagdown O \diagup}{C-CH}-CH_2-O-R-O-CH_2-\underset{\diagdown O \diagup}{CH-CH_2}+HO-R-OH \rightarrow$$

$$\rightarrow \left[H_2\underset{\diagdown O \diagup}{C-CH}-CH_2-O-R-O-CH_2-\underset{|}{CH}\underset{OH}{}-CH_2-O\right]_2 R,$$

где $R = -C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-$

Этот процесс обычно проводят в расплаве при 160—210 °C. В качестве катализатора часто используют третичные амины.

Олигомеры, полученные прямым синтезом из диана и эпихлоргидрина и методом сплавления, отличаются друг от друга полидисперсностью. При прямом синтезе получаются олигомеры, более однородные по молекулярной массе. Кроме того, использование метода прямого синтеза дает возможность вести процесс при более низких температурах, а за счет его одностадийности — непрерывным способом.

Технологический процесс получения низкомолекулярного продукта — смолы Э-40 с молекулярной массой 600 состоит из следующих стадий: приготовления 15%-ного раствора NaOH; конденсации диана и эпихлоргидрина; растворения олигомера в толуоле; сушки раствора; фильтрации раствора; отгонки толуола и фасовки готового продукта.

Технологическая схема получения смолы Э-40 приведена на рис. 2.9.

В реактор *1* загружают эпихлоргидрии и щелочь (из расчета: иа 1 моль дифенилолпропана 1,84 моль эпихлоргидриа и 1,95 моль NaOH). При перемешивании в реактор подают дифеиилолпропан (ДФП). После тщательного перемешивания в аппарат вводят первую порцию щелочи в течение 10 мин. Для отвода тепла, выделяющегося за счет экзотермического процесса, в рубашку реактора подают холодную воду. Температура массы не должна превышать 65 °C; при этой температуре реакционную массу выдерживают около 2 ч. При этом конденсатор *2* работает как обратный. Затем в течение

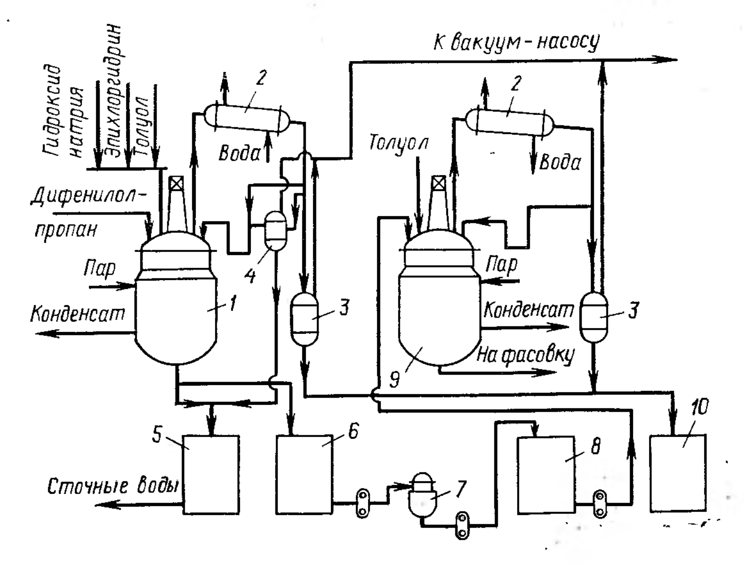


Рис. 2.9. Технологическая схема получения смолы Э-40:

1 — реактор; *2* — конденсатор; *3* — вакуум-приемник; *4* — разделительный сосуд; *5* — бак для сточных вод; *6* — промежуточная емкость; *7* — фильтр; *8* — емкость для фильтрованного раствора; *9* — аппарат для отгонки толуола; *10* — емкость для толуола

2 ч загружают остальную щелочь. К концу загрузки температура в реакторе не должна превышать 70—75 °С; при этой температуре смесь выдерживают около 3 ч. Затем растворяют реакционную массу в толуоле. После загрузки толуола содержимое реактора перемешивают 1—1,5 ч при 40—75 °С до полного растворения смолы. Затем перемешивание прекращают и массе дают отстояться. Верхний слой образует толуольный раствор смолы, а нижний — подсмольную воду, которую сливают в баки сточных вод *5*, а оттуда она поступает на сжигание.

Для нейтрализации толуольного раствора под слой реакционной массы подается диоксид углерода. Затем массе дают отстояться и водяной слой сливают в бак для сточных вод.

Сушка толуольного раствора смолы производится в том же аппарате при 80—100 °С азеотропным методом. Вода из разделительного сосуда *4* сливается в бак для сточных вод.

Окончание сушки определяют визуально по внешнему виду жидкости, стекающей из конденсатора *2*: азеотропная смесь — мутная, толуол — прозрачная жидкость.

Вязкость толуольного раствора должна составлять 15 с (по ВЗ-4). После охлаждения раствора до 40—50 °С раствор смолы перекачивают в промежуточную емкость *6* для нефильтрованной продукции.

Фильтрацию раствора смолы производят с целью отделения NaCl, оставшегося в растворе. Отфильтрованный раствор поступает в емкость *8*, а оттуда — в аппарат *9* для отгонки толуола при атмосферном давлении и температуре 110—130 °С. При этом конденсатор *2* работает как прямой. Отогнанный толуол собирается в приемнике *3*, потом его сливают в емкость для возвратного толуола *10*, а затем используют для растворения олигомера при следующих синтезах. Для более полного использования емкости аппарата по мере отгонки толуола в него можно добавлять новые порции толуольного раствора смолы Э-40.

Готовый продукт из реактора *9* поступает на фасовку в тару, либо его сливают в специальные емкости для получения средне- и высокомолекулярных олигомеров методом сплавления.

Смола Э-40 по внешнему виду представляет собой прозрачную вязкую массу светло-желтого цвета, сохраняющую текучесть при 40—50 °С, поэтому ее транспортируют по обогреваемым трубопроводам.

Отгонку толуола можно проводить непрерывным методом в роторно-пленочном испарителе (рис. 2.10).

Отфильтрованный раствор из емкости *8* (см. рис. 2.9) подается через теплообменник *2* в роторный пленочный испаритель *1*. Для обеспечения непрерывности его работы устанавливают два сборника *3* и *4* для готового продукта.

Роторный пленочный испаритель (рис. 2.11) представляет собой аппарат колонного типа с секционной рубашкой для обогрева, обеспечивающей различный режим по всей высоте аппарата. По центральной вертикальной оси аппарата расположен ротор *1*, приводимый в движение электродвигателем с редуктором для регулирования частоты оборотов. На роторе на шарнирах подвижно закреплены лопатки *2* (рис. 2.11, *б*), которые под действием центробежной силы прижимаются к поверхности стенок аппарата и распределяют исходный раствор в виде тонкой пленки. Верхняя расширенная часть корпуса служит сепаратором для отделения брызг продукта, уносимых с парами растворителей. По мере стекания пленки раствора по нагретой стенке происходит испарение растворителя, а через нижний штуцер аппарата вытекает расплав смолы.

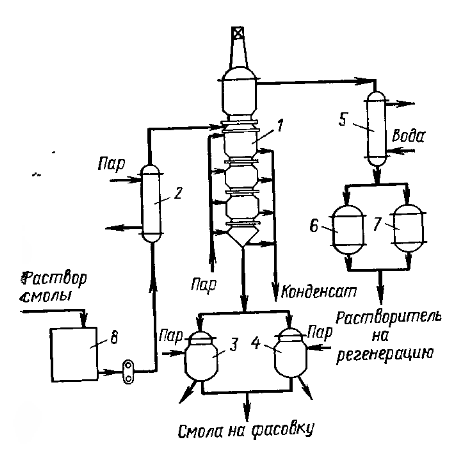


Рис. 2.10. Технологическая схема для отгонки растворителя непрерывным методом:

1 — роторный пленочный испаритель; *2* — теплообменник; *3*, *4* — сборники для смолы; *5* — конденсатор; *6*, *7* — сборники для растворителя; *8* — емкость для раствора смолы

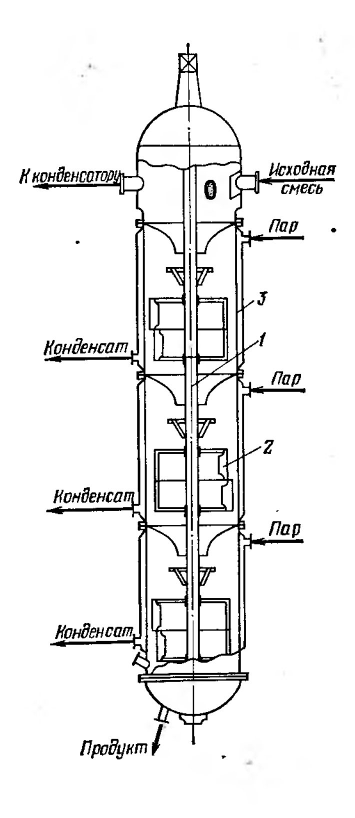


Рис. 2.11. Роторный пленочный испаритель:

1 — ротор; *2* — лопатки; *3* — корпус

Отгонка растворителя в роторном пленочном испарителе происходит быстрее, чем из массы в реакторе; удается достичь более высокого содержания нелетучих веществ в продукте (99,4—99,6 %). Непродолжительное пребывание продукта в аппарате при повышенных температурах способствует получению полимера с более стабильными свойствами.

Технологический процесс получения высокомолекулярной смолы Э-05К прямым синтезом состоит из следующих стадий: приготовление 15%-ного раствора NaOH; приготовление 15%-ного раствора H_3PO_4; синтез олигомера; нейтрализация раствора олигомера; отгонка бутанола; растворение в толуоле; сушка раствора смолы; фильтрация; вакуумная отгонка растворителей; слив и охлаждение.

Технологическая схема получения смолы Э-05 аналогична схеме, приведенной на рис. 2.9.

В реактор *1* загружают эпихлоргидрин и бутанол, а затем дифенилолпропан (при перемешивании). На 1 моль дифенилолпропана расходуется 1,12 моль эпихлоргидрина и 1,2 моль NaOH. После тщательного перемешивания дифенилолпропана загружают воду (по рецептуре) и первую порцию 15%-ного раствора NaOH (40% от общего количества). Температуру в

реакторе поддерживают на уровне не выше 35 °С. Процесс ведут с охлаждением для отвода тепла экзотермической реакции. Загрузку щелочи производят в течение 30—35 мин. Затем температуру в реакторе повышают до 68 °С и загружают вторую порцию щелочи в течение 30—45 мин. При этом следят, чтобы температура реакционной массы не превышала 72 °С. В случае повышения температуры включают систему охлаждения и замедляют подачу щелочи. По окончании загрузки щелочи в течение 3 ч поддерживают температуру 72 °С. Затем реакционной массе дают отстояться 1—2 ч. Маточник (нижний водный слой) сливают в емкость *5* для сточных вод.

Нейтрализацию проводят при 60—70 °С ортофосфорной кислотой, которая подается в реактор порциями. После введения первой порции смесь перемешивают и проверяют pH водной вытяжки. В том случае, когда pH>7, добавляют небольшие порции кислоты, последовательно перемешивая смесь. Затем проводят отгонку воды в виде азеотропной смеси с бутанолом при атмосферном давлении и 92—115 °С. Подбутанольная вода из разделительного сосуда *4* сливается в емкость, из которой может быть вновь использована на стадии конденсации.

Отгонку бутанола проводят до содержания нелетучих веществ 85—90%. Если отгонка бутанола замедляется, допускается вакуумирование до остаточного давления 4—5,3 кПа. По окончании отгонки бутанола реакционную массу охлаждают до 100—110 °С и растворяют в смеси бутанола и толуола.

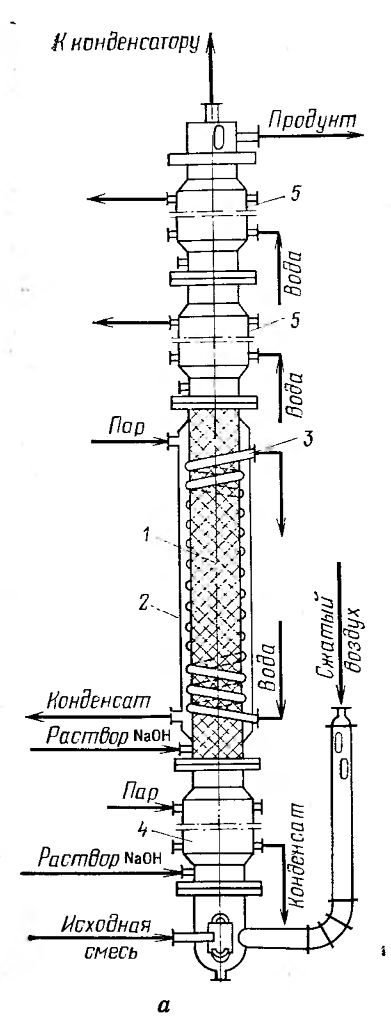
Сушка раствора смолы проводится при атмосферном давлении и 90—100 °С азеотропным методом. Вода из разделительного сосуда *4* сливается в бак и может быть использована на стадии конденсации. Окончание сушки определяют по пробе на свежепрокаленном $CuSO_4$. Если при нанесении капли раствора смолы сульфат меди не синеет, сушка может быть прекращена. Высушенный раствор смолы перекачивают в емкость *6* для нефильтрованной продукции, откуда он подается на фильтр *7*. Отфильтрованный раствор собирается в емкость, из которой подается в аппарат *9* для отгонки растворителей.

Отгонка растворителей проводится при 50—150 °С и остаточном давлении 80—86 кПа. Бутанольно-толуольный дистиллят собирается в вакуум-приемнике, откуда сливается в емкость *10*, а затем используется при изготовлении последующих партий смолы. При отгонке не допускают сильного кипения. По мере отгонки добавляют новые порции раствора, что позволяет более полно использовать емкость аппарата. Отгонку заканчивают при содержании нелетучих веществ более 90%. При 150—160 °С смолу сливают и охлаждают на барабанном кристаллизаторе. Во время слива смолы в реактор подается азот.

Получение олигомера Э-40 непрерывным методом. Технологический процесс состоит из следующих стадий: приготовления раствора диана в эпихлоргидрине и ацетоне; приготовления 15%-ного водного раствора гидроксида натрия; синтеза олигомера; нейтрализации олигомера после отделения маточника; осушки олигомера от воды; очистки олигомера от водорастворимых солей; отгонки растворителя; фасовки готового продукта.

Порядок технологических стадий принципиально такой же, как в аналогичном периодическом процессе, однако он усовершенствован за счет использования пульсационных колонн в качестве основного реакционного аппарата.

Пульсационная колонна представляет собой полую трубу, заполненную специальной насадкой (рис. 2.12). Реакционная масса подается насосом-



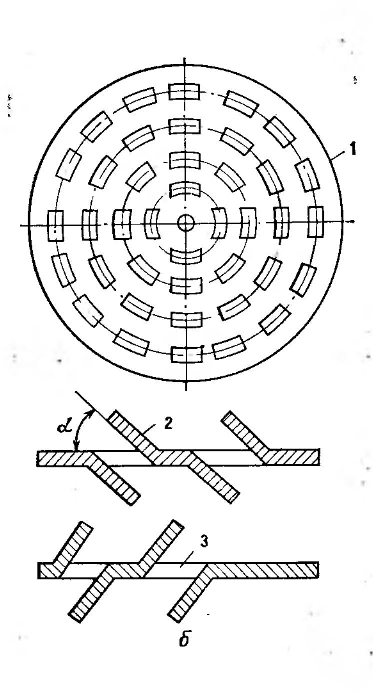


Рис. 2.12. Схема пульсационной колонны:

а — конструкция пульсационной колонны: *1* — корпус с насадкой; *2* — рубашка; *3* — змеевик; *4* — рубашка для предварительного нагрева; *5* — рубашка для охлаждения; *б* — схема насадки КРИМЗ: *1* — диск; *2* — направляющие лопатки; *3* — отверстие; α — угол наклона лопаток

дозатором в нижнюю часть колонны и постепенно продвигается вверх. Колонна оснащена специальным устройством, осуществляющим пульсацию реакционной массы в вертикальном направлении. В качестве насадки используются провальные распределительные тарелки (насадка КРИМЗ), конструкция которых представлена на рис. 2.12, *б*. Тарелки закрепляются на вертикальном стержне. Пульсация реакционной массы и движение ее через насадку обеспечивают достаточную турбулентность движения массы, в результате улучшается взаимное распределение компонентов, что не всегда удается достичь при использовании механических мешалок.

Технологическая схема получения олигомера Э-40 в пульсационных колоннах приведена на рис. 2.13.

Вначале проводятся подготовительные операции. В смесителе *3* готовят раствор диана в эпихлоргидрине и ацетоне. По центральной вертикальной оси аппарата расположена труба со встроенным в нее шнеком. В эту трубу шнеком *15* дозируется диан, а в смеситель *3* подается эпихлоргидрин и

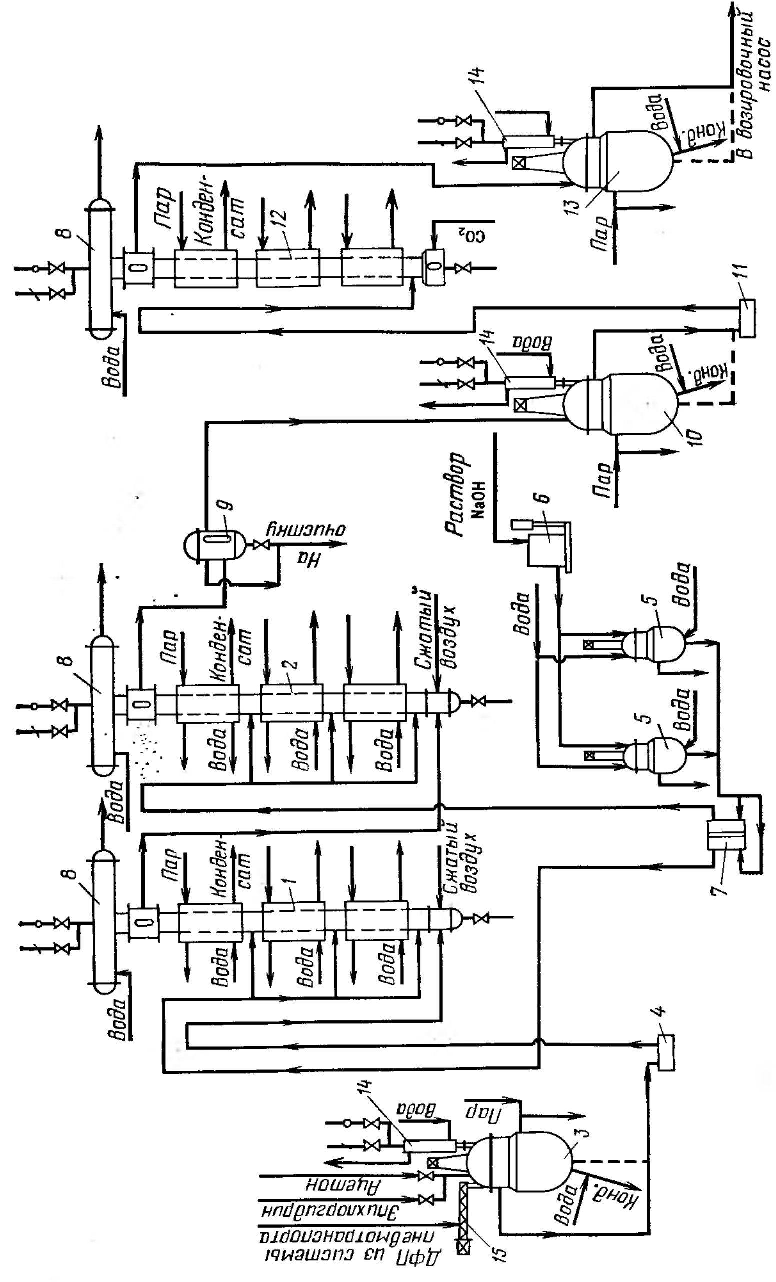


Рис. 2.13. Технологическая схема получения смолы Э-40 непрерывным методом:
1, 2 — пульсационные колонны; *3* — смеситель; *4, 7, 11* — насосы-дозаторы; *5* — смеситель для разбавления щелочи; *6* — мерник; *8* — конденсатор; *9* — разделительный сосуд; *10, 13* — промежуточные емкости; *12* — насадочная колонна *14* — конденсатор; *15* — шнек

ацетон. При определенной частоте вращения шнека внутри аппарата достигается хорошее смешение компонентов при их непрерывной подаче. Готовый раствор выходит из смесителя *3* через верхний боковой штуцер и насосом-дозатором *4* подается в пульсационную колонну *1*. Раствор гидроксида натрия (15%-ный) готовят в смесителях, откуда раствор непрерывно подается в колонны, работающие попеременно.

Смесь диана с эпихлоргидрином и ацетоном подается в нижнюю часть пульсационной колонны *1*, снабженной секционной рубашкой для обогрева и охлаждения. Раствор гидроксида натрия дозируется в три реакционные зоны колонны. Температура реакционной массы в начале процесса не должна превышать 50 °С. Поскольку реакция экзотермична, в змеевик, расположенный внутри рубашки, подается охлаждающая вода. Из колонны *1* реакционная масса поступает в пульсационную колонну *2*, где процесс образования олигомера завершается.

В разделительном сосуде *9* происходит отделение маточника от олигомера, а последний непрерывно поступает в промежуточную емкость *10*, из которой он подается насосом-дозатором *11* в насадочную колонну *12*. В колонне *12* происходит нейтрализация гидроксида натрия диоксидом углерода. Нейтрализованный олигомер поступает из колонны *12* в промежуточную емкость *13*. Далее олигомер подвергается обезвоживанию, фильтрации от солей и отгонке растворителя по приведенным ранее схемам.

2.5.2. Эпоксиэфиры

Эпоксиэфиры являются модифицированными диановыми олигомерами. Они получаются при взаимодействии гидроксильной или эпоксидной группы дианового олигомера с одноосновными жирными кислотами:

$$\cdots-CH_2-\underset{\diagdown O \diagup}{CH-CH_2}+RCOOH\rightarrow\cdots-CH_2-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2-OCOR$$

$$\cdots-CH_2-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\cdots+RCOOH\rightleftarrows\cdots-CH_2-\underset{\displaystyle OCOR}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\cdots+$$

$$+H_2O$$

В качестве модификаторов обычно используют кислоты высыхающих и полувысыхающих масел (линолевую, линоленовую, олеиновую, стеариновую, пальмитиновую и др.), а также кислоты канифоли и таллового масла.

При введении в молекулу эпоксидного олигомера жирнокислотных остатков покрытиям на их основе придается эластичность.

Для модификации обычно используют среднемолекулярные олигомеры с молекулярной массой 500—1600. Поскольку эпоксидные группы более реакционноспособны по сравнению с гидроксильными, в первую очередь именно эпоксидные группы вступают в реакцию с модифицирующими кислотами.

Этерификация эпоксидных групп ускоряется в присутствии основных катализаторов (третичные амины, соли щелочных металлов). При температуре 130—160 °С эта реакция может протекать даже в отсутствие катализаторов. При нагревании реакционной массы до 220—250 °С в реакцию вступают гидроксильные группы эпоксидного олигомера. Поскольку это обычная обратимая реакция образования сложного эфира по типу спирт — кислота, то для смещения равновесия вправо необходимо удалять в ходе процесса образующуюся воду.

Если в эпоксидном олигомере этерифицированы все эпоксидные и гидроксильные группы, полученный эпоксиэфир называют *полным*. Практически полный эпоксиэфир получить не удается; максимальная степень этерификации составляет 0,9.

По аналогии с алкидами эпоксиэфиры принято разделять по степени этерификации на *жирные* — 0,7—0,9; *средние* — до 0,5 и *тощие* — 0,3—0,45.

Получают эпоксиэфиры блочным и азеотропным методами в одну или две стадии. При двухстадийном процессе вначале проводят этерификацию эпоксидных групп при 120—130 °С (в присутствии катализатора) или 130—160 °С (в отсутствие катализатора), затем повышают температуру до 230—250 °С и проводят этерификацию гидроксильных групп с одновременной азеотропной отгонкой реакционной воды. При одностадийном процессе реакцию проводят при 220—230 °С без катализатора.

Свойства эпоксиэфиров определяются массой эпоксидного олигомера, типом модифицирующих одноосновных кислот и степенью этерификации.

Увеличение содержания жирных кислот способствует улучшению растворимости эпоксиэфиров в ароматических и алифатических углеводородах, а также смачивающей способности по отношению к пигментам.

Вязкость растворов эпоксиэфиров возрастает с увеличением молекулярной массы исходного эпоксидного олигомера и с уменьшением содержания модифицирующих жирных кислот. Адгезионная и когезионная прочность, а также диэлектрические свойства эпоксиэфиров выше, чем у немодифицированных диановых олигомеров.

Эпоксиэфиры, содержащие ненасыщенные жирные кислоты, по аналогии с алкидами отверждаются на воздухе за счет окислительной полимеризации.

2.5.3. Полиэпоксиды

Полиэпоксиды (эпоксидированные новолачные олигомеры) получаются при взаимодействии новолачного олигомера с эпихлоргидрином. При этом протекают реакции, аналогичные рассмот-

ренным для диановых олигомеров:

$$HOC_6H_4-CH_2-[C_6H_3(OH)-CH_2-]_n-C_6H_4OH + H_2C\underset{O}{-}CH-CH_2Cl \xrightarrow[-HCl]{NaOH}$$

новолачный олигомер — эпихлоргидрин

$$\rightarrow C_6H_4(O-CH_2-CH\underset{O}{-}CH_2)-CH_2-[C_6H_3(O-CH_2-CH\underset{O}{-}CH_2)-CH_2-]_n-C_6H_4(O-CH_2-CH\underset{O}{-}CH_2),$$

где $n = 0-10$.

В отличие от диановых эпоксидированные новолачные олигомеры имеют более высокую функциональность (2,2—12), поэтому их называют *полиэпоксидами*.

Свойства полиэпоксидов в основном определяются структурой исходного новолачного олигомера.

Большое число эпоксидных групп в эпоксидированных новолачных олигомерах и их более плотная упаковка обусловливают образование более плотной сетчатой структуры отвержденного полимера. Этим объясняется довольно низкая эластичность покрытий на основе полиэпоксидов.

2.5.4. Алифатические эпоксидные олигомеры

Алифатические эпоксидные олигомеры являются глицидиловыми эфирами полиатомных спиртов. Их получают при взаимодействии эпихлоргидрина с этиленгликолем, ди- и триэтиленгликолем, глицерином, триметилолэтаном, триметилолпропаном. При этом протекают следующие реакции:

образование хлоргидриновых эфиров:

$$HO-R-OH + H_2C\underset{O}{-}CH-CH_2Cl \rightarrow$$

гликоль — эпихлоргидрин

$$\rightarrow ClCH_2-\underset{OH}{CH}-CH_2-O-R-O-CH_2-\underset{OH}{CH}-CH_2Cl$$

хлоргидриновый эфир

дегидрохлорирование хлоргидринового эфира:

$$\mathrm{ClH_2C-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}H}-CH_2-O-R-O-CH_2-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}H}-CH_2Cl} \rightarrow$$

$$\xrightarrow[-HCl]{NaOH} \mathrm{\underbrace{H_2C-CH}_{O}-CH_2-O-R-O-CH_2-\underbrace{HC-CH_2}_{O}}$$

реакция полиприсоединения:

$$\mathrm{HO-R-OH + \underbrace{H_2C-CH}_{O}-CH_2-O-R-O-CH_2-\underbrace{HC-CH_2}_{O}} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \mathrm{HO-R-O-CH_2-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}H}-CH_2-O-R-O-CH_2-\underbrace{HC-CH_2}_{O}}$$

Как видно из приведенных схем химических реакций, молекулы алифатических эпоксидных олигомеров содержат как эпоксидные, так и гидроксильные группы.

Возможно также взаимодействие гидроксильных групп хлоргидриновых эфиров с эпоксидными группами, причем скорость этой реакции соизмерима со скоростью реакции полиола с эпоксидом. Это приводит к образованию разветвленных олигомеров с высоким содержанием неомыляемого хлора и с пониженным содержанием эпоксидных групп.

Для того чтобы свести к минимуму побочные реакции, технологический процесс получения алифатических эпоксидов ведут в две стадии. Вначале проводят реакцию взаимодействия полиола с эпихлоргидрином в присутствии катализаторов (H_2SO_4, SnCl, комплексы BF_3) с образованием хлоргидриновых эфиров. Затем проводят их дегидрохлорирование в присутствии гидроксида натрия. В том случае, когда процесс проводят в среде не смешивающихся с водой растворителей, образующиеся глицидиловые эфиры экстрагируются растворителем и таким образом выводятся из сферы реакции. В этом случае реакция по гидроксильным группам хлоргидриновых эфиров с эпоксидными группами конечного продукта практически не протекает.

При одностадийном способе эпихлоргидрин берется в большом избытке для подавления реакции полиприсоединения. Олигомеры, полученные этим способом, характеризуются более низким содержанием эпоксидных групп, повышенными молекулярной массой и вязкостью.

Алифатические эпоксидные олигомеры являются низковязкими жидкостями с высоким содержанием эпоксидных групп. Обычно их используют в качестве активных растворителей для

понижения вязкости эпоксидных композиций. Вступая в реакцию с основным эпоксидным компонентом такой композиции, алифатический эпоксидный олигомер входит в состав отвержденного покрытия и оказывает пластифицирующее действие, что способствует повышению гибкости полимерной цепи.

2.5.5. Циклоалифатические эпоксидные соединения

Одним из перспективных направлений синтеза эпоксидных полимеров являются циклоалифатические эпоксидные соединения. В эту группу пленкообразующих веществ входят мономерные циклоалифатические соединения, содержащие не менее двух эпоксидных групп.

Большой интерес представляют покрытия на основе дициклопентадиена, являющегося дешевым отходом нефтехимических производств.

При действии на дициклопентадиен 25%-ного раствора надуксусной кислоты в этилацетате образуется диэпоксид, являющийся кристаллическим веществом с температурой плавления 32 °С.

Для получения циклоалифатических эпоксидных соединений можно также использовать различные синтетические циклоалифатические диены, например диолефин, полученный при взаимодействии двух молекул тетрагидробензальдегида:

$$\mathrm{C_6H_9-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-H + H-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-C_6H_9 \rightarrow C_6H_9-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_2-C_6H_9}$$

При эпоксидировании такого диолефина перуксусной кислотой образуется диэпоксид:

$$\mathrm{O{<}C_6H_8-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-O-CH_2-C_6H_8{>}O}$$

Циклоалифатические диэпоксиды со сложноэфирной связью являются низковязкими жидкостями, что позволяет использовать их в качестве активных растворителей в композициях без органических растворителей.

Поскольку циклоалифатические эпоксидные соединения представляют собой индивидуальные вещества, а не смесь полимергомологов, они обладают стабильными составом и свойствами. При их отверждении образуются полимерные сетки высокой частоты, в которых поперечные связи непосредственно соединяют циклы. Этим объясняются повышенная жесткость и теплостойкость отвержденного полимера.

2.5.6. Отверждение эпоксидных олигомеров

Молекулы эпоксидных олигомеров в основном являются линейными. Такие олигомеры образуют прочные термореактивные покрытия только после отверждения. Это достигается введени-

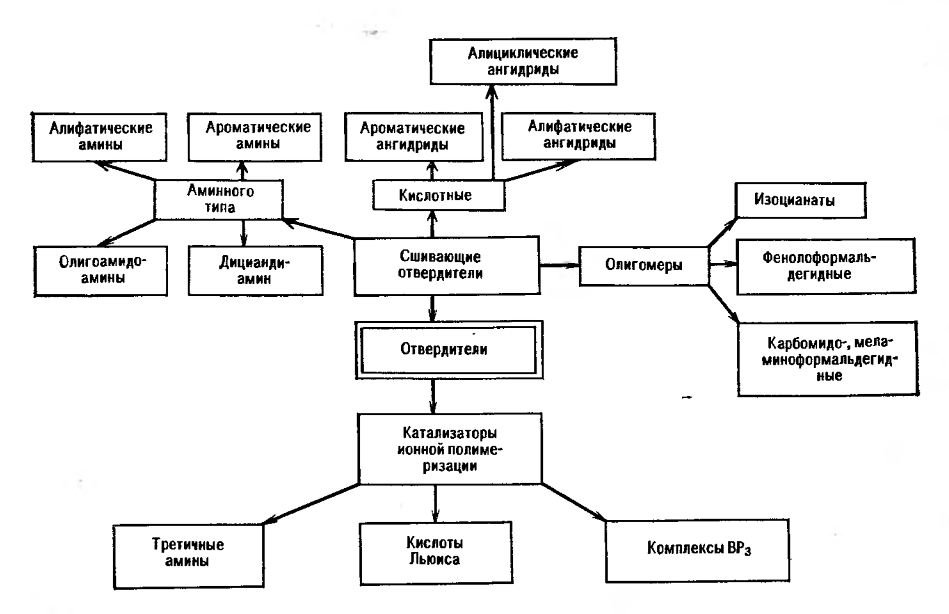


Рис. 2.14. Классификация отвердителей для эпоксидных олигомеров

ем специальных отвердителей, обеспечивающих образование в определенных условиях поперечных связей.

Отверждение происходит по реакционноспособным группам олигомера — эпоксидным и гидроксильным, входящим в состав любого вида эпоксидного олигомера. Этим объясняется сходный характер процессов отверждения эпоксидных олигомеров независимо от их структуры.

В настоящее время известно более сотни марок отвердителей, и их число продолжает расти. По механизму действия все отвердители можно разделить на две группы: сшивающие отвердители и катализаторы (рис. 2.14).

Сшивающие отвердители, вступая в реакцию как с эпоксидными, так и с гидроксильными группами, образуют поперечные связи между макромолекулами эпоксидного олигомера.

Отвердители аминного типа — соединения, имеющие не менее двух свободных аминогрупп.

Преимущественно протекает реакция между аминогруппой отвердителя и эпоксидной группой отверждаемого олигомера:

$$H_2N-R-NH_2 + \underset{\diagdown O \diagup}{H_2C - CH} - CH_2 - \cdots \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \cdots - CH_2 - \underset{OH}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - HN - R - NH - CH_2 - \underset{OH}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - \cdots$$

С меньшей скоростью проходит взаимодействие с вторичным атомом азота:

$$\cdots - CH_2 - \underset{OH}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - HN - R - NH - CH_2 - \underset{OH}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - \cdots +$$

$$+ \underset{\diagdown O \diagup}{H_2C - CH} - CH_2 - \cdots \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \cdots - CH_2 - \underset{OH}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - HN - R - \underset{HO - CH - CH_2 - \cdots}{\underset{|}{\underset{CH_2}{\underset{|}{N}}}} - CH_2 - \underset{OH}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - \cdots$$

При эквивалентном соотношении функциональных групп отвердителя и эпоксидных групп отверждаемого олигомера вторичные гидроксильные группы в процессе отверждения фактически не участвуют. При избытке эпоксидного компонента возможна реакция между гидроксильными и эпоксидными группами. Отвердители аминного типа отверждают эпоксидные олигомеры при температурах от 0 до 150 °С.

В качестве алифатических полиаминов используются следующие соединения:

Гексаметилендиамин $H_2N(CH_2)_6NH_2$ ($t_{пл}=42\,°C$)

Диэтилентриамин $H_2N(CH_2)_2—NH—(CH_2)_2—NH_2$ ($t_{кип}=208\,°C$)

Триэтилентетрамин $H_2N(CH_2)_2—NH—(CH_2)_2—NH—(CH_2)_2NH_2$ ($t_{кип}=143\,°C$ при 1,3 кПа)

Полиэтиленполиамин $H_2N(CH_2CH_2NH)_n(CH_2)_2NH_2$ — низковязкая смесь полимергомологов с $n=1—4$)

Эти отвердители отверждают эпоксиды при обычной температуре, но при этом образуются покрытия низкого качества; иногда наблюдается их помутнение. Более твердые, прозрачные и химически стойкие покрытия образуются при нагревании.

Соотношение между эпоксидным олигомером и полиаминами должно быть стехиометрическим. Количество требуемого полиамина определяется по содержанию эпоксидных групп. Учитывая летучесть полиаминов, обычно их берут в избытке. При большом избытке полиамина снижается стойкость покрытия к воздействию воды, солей и кислот. Ввиду высокой активности алифатических полиаминов жизнеспособность композиций при 15—20 °С составляет всего 1—3 ч. Поэтому такие отвердители следует вводить в эпоксидный олигомер непосредственно перед нанесением на поверхность. Серьезным недостатком алифатических полиаминов является их летучесть и токсичность.

Полиаминоамиды широко применяются в качестве отвердителей в лакокрасочной промышленности. К ним относятся продукты поликонденсации полиаминов с димеризованными эфирами жирных кислот растительных масел (см. разд. «Полиамиды»).

Скорость реакции взаимодействия таких отвердителей с эпоксидным олигомером значительно ниже, чем у собственно полиаминов. Однако существенными преимуществами полиаминоамидов по сравнению с полиаминами являются меньшие ле-

тучесть и токсичность, а также возможность варьирования соотношения эпоксидный олигомер — отвердитель в широких пределах.

При избытке эпоксидного олигомера улучшаются защитные свойства покрытия, а при избытке отвердителя ускоряется процесс отверждения и улучшаются физико-механические характеристики.

Ароматические амины обладают меньшей реакционной способностью, чем алифатические полиамины. Поэтому отверждение ими эпоксидных композиций проводят при нагревании до 150 °C. В качестве отвердителей применяют, например, следующие соединения:

$H_2N-C_6H_4-NH_2$ – *м*-фенилендиамин ($t_{пл}$ = 62 °C);

$H_2N-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-NH_2$ – 4,4′-диаминодифенилметан ($t_{пл}$ = 89 °C)

Поскольку ароматические амины являются твердыми веществами, их применение в жидких композициях затруднено. Они находят применение в производстве пластиков, пресс-материалов. В лакокрасочной промышленности ароматические полиамины применяют в последнее время в производстве порошковых красок.

Дициандиамид $H_2N-C(=NH)-NH-C \equiv N$ реагирует с эпоксидными и гидроксильными группами по всем азотсодержащим группам. Одновременно с этими реакциями проходит полимеризация по эпоксидным группам, катализируемая третичным атомом азота, образующегося при отверждении.

Дициандиамид широко применяют в производстве порошковых красок. Жизнеспособность таких композиций составляет около 6 мес., а отверждение их протекает быстро при нагревании. Покрытия, образующиеся при отверждении дициандиамидом, обладают высокими механическими показателями и адгезией к металлам.

Кислотные отвердители. Для отверждения эпоксидных олигомеров широко применяют ангидриды карбоновых кислот (ароматические и алициклические).

Из ароматических ангидридов используют следующие:

фталевый ($t_{пл}$=131 °C), тримеллитовый ($t_{пл}$=168 °C) и пиромеллитовый ($t_{пл}$=286 °C).

Из алициклических находят применение следующие ангидриды: малеиновый ($t_{пл}$=53 °C); тетрагидрофталевый ($t_{пл}$=102 °C) и метилтетрагидрофталевый ($t_{пл}$=4 °C), а также метилэндиковый (жидкость) и додеценилянтарный (жидкость).

Ангидриды карбоновых кислот вступают в реакцию с гидроксильными группами эпоксидного олигомера при температурах 150—180 °C с образованием моноэфиров:

$$\cdots-CH_2-CH(OH)-CH_2-\cdots + R\langle(CO)_2O\rangle \rightleftarrows R\langle{COOH \atop C(=O)-O-CH(CH_2\cdots)-CH_2-\cdots}$$

эпоксидный олигомер — ангидрид — моноэфир

Далее карбоксильная группа моноэфира медленно реагирует с эпоксидной группой с образованием диэфира и новой гидроксильной группы:

$$R\langle{COOH \atop C(=O)-O-CH(CH_2-\cdots)-CH_2-\cdots} + H_2C\underset{O}{-}CH-\cdots \rightarrow R\langle{C(=O)-O-CH_2-CH(OH)-\cdots \atop C(=O)-O-CH(CH_2\cdots)-CH_2-\cdots}$$

Вновь образующиеся гидроксильные группы взаимодействуют с молекулами моноэфиров, в результате чего образуются сетчатые структуры, и покрытие отверждается.

При отверждении циклоалифатических олигомеров, не содержащих гидроксильных групп, необходимо вводить гидроксилсодержащие добавки, например гликоли. При взаимодействии гликоля с ангидридом образуется моноэфир, способный вступать во взаимодействие с эпоксидной группой по описанным выше реакциям.

При температурах выше 180 °С протекает реакция этерификации между карбоксильной группой моноэфира и вторичной гидроксильной группой. В этих условиях возможна также реакция эпоксидной группы с вторичной гидроксильной группой. Иногда для ускорения процесса отверждения ангидридами в качестве катализатора вводят третичные амины.

Твердые ангидриды (фталевый, малеиновый, тримеллитовый и т. д.) плохо растворяются в органических растворителях и эпоксидных олигомерах, поэтому чаще всего их используют в производстве порошковых красок, а в лаковых композициях их применяют редко.

Из твердых ангидридов целесообразно использовать тримеллитовый и пиромеллитовый ангидриды, придающие отвержденным материалам высокую термостойкость.

С целью улучшения совместимости отвердителя с лаковой композицией из этих ангидридов получают аддукты с гликолями. Аддукты являются смолообразными продуктами, легко растворяющимися в кетонах и ацетатах.

Разработка жидких отвердителей (метилтетрагидрофталевый, метилэндиковый и додеценилянтарный ангидриды) позволила значительно расширить области применения отвердителей ангидридного типа.

Изоцианаты применяют для отверждения гидроксилсодержащих эпоксидных олигомеров и полимеров, например диановых эпоксидных олигомеров с молекулярной массой выше 1000, эпоксиэфиров и фенокси-смол.

Наиболее распространенным изоцианатным отвердителем является преполимер на основе диэтиленгликоля и 2,4-толуилендиизоцианата:

$$CH_3C_6H_3(N{=}C{=}O)-NH-C(O)-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-O-C(O)-HN-C_6H_3(CH_3)(N{=}C{=}O)$$

При введении такого отвердителя в гидроксилсодержащий эпоксидный олигомер уже при обычной температуре происходит взаимодействие по гидроксильной и изоцианатной группам.

$$\cdots-CH_2-CH(OH)-CH_2-\cdots + R(N{=}C{=}O)_2 \longrightarrow$$

эпоксидный олигомер изоцианат

$$\longrightarrow \cdots-CH_2-CH(-O-C(O)-NH-R-NH-C(O)-O-CH<)-CH_2-\cdots$$

Жизнеспособность таких композиций составляет всего 1—6 ч, поэтому эпоксидно-изоцианатные материалы обычно являются двухупаковочными.

В качестве отвердителей используют феноло-, карбамидо- и меламиноформальдегидные олигомеры.

Фенольные олигомеры реагируют с эпоксидными группами по гидроксильным и метилольным группам, а карбамидо- и меламиноформальдегидные олигомеры — по метилольным группам, а также и по иминогруппам (—NH—).

Наибольшее практическое применение находят фенольно-эпоксидные композиции на основе резольных олигомеров. Такие покрытия обладают высокой химической стойкостью и хорошими механическими свойствами.

Отвердители-катализаторы. Отвердители каталитического действия обусловливают протекание ионной реакции полимеризации как по катионному, так и по анионному механизму.

Инициаторами катионной полимеризации являются кислоты Льюиса (BF_3, $SnCl_4$, бромид алюминия и др.).

Процесс полимеризации протекает даже при низких температурах с большой скоростью и со значительным выделением тепла. Применение кислот Льюиса дает возможность отверждать эпоксиды с низкой реакционной способностью. Особенностью катионной полимеризации эпоксидных олигомеров является значительная доля нерегулируемых реакций передачи цепи, что мешает получению высокомолекулярных полимеров после отверждения.

Для снижения экзотермического эффекта при отверждении используют комплексы BF_3 с эфирами, спиртами, чаще — с аминами (например, комплекс с моноэтаноламином — BF_3: $NH_2—CH_2—CH_3$).

Скорость распада комплекса определяет жизнеспособность композиции (от нескольких минут до года). Комплексы BF_3 используют для отверждения эпоксидных материалов, не содержащих растворителей; так, комплексы BF_3 с аминами применяют в производстве порошковых красок.

Инициаторами анионной полимеризации являются гидроксиды и алкоголяты щелочных металлов, третичные амины (основания Льюиса). Анионная полимеризация является более управляемым процессом по сравнению с катионной. Однако этот процесс осложняется возможностью передачи цепи на любой компонент с подвижным атомом водорода.

В лакокрасочном производстве нашли широкое применение третичные амины, среди них наиболее активными являются алифатические третичные амины, способные отверждать эпоксидные покрытия при обычных температурах. Их активность в основном определяется строением алкильных заместителей у атомов азота. Присутствие в системе гидроксилсодержащих соединений (например, фенолов и спиртов) способствует отверждению системы при 0—20 °C.

Наиболее распространенными отвердителями этого типа являются триэтаноламин $N(CH_2CH_2OH)_3$ и 2,4,6-трис-(диметиламинометил)фенол

OH
$(CH_3)_2NH_2C$ — [бензольное кольцо] — $CH_2N(CH_3)_2$
$CH_2N(CH_3)_2$

Последний отвердитель обладает высокой активностью, обусловленной присутствием в молекуле фенольного гидроксила и трех третичных атомов азота.

Жизнеспособность композиций с третичными аминами составляет несколько часов, поэтому такие эпоксидные материалы являются двухупаковочными. Из-за сложности химических процессов, протекающих при отверждении, количество вводимого отвердителя подбирается эмпирически.

Влияние природы отвердителя на свойства эпоксидных полимеров. В зависимости от типа отвердителя строение пространственной сетки будет различным:

при отверждении аминами:

$$\cdots-R-O-CH_2-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{R'-\cdots}{\underset{|}{N}}-CH_2-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2-O-R-\cdots$$

при отверждении ангидридами двухосновных кислот:

$$\cdots-R-O-CH_2-\underset{\underset{O=\underset{|}{C}-R'-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-\cdots}{\underset{|}{O}}}{\underset{|}{CH}}-CH_2-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R'-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\cdots$$

при гомополимеризации:

$$\cdots-O-\underset{CH_2-O-R-\cdots}{\underset{|}{CH}}-CH_2-O-\underset{CH_2-O-R-\cdots}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\cdots$$

Из приведенных фрагментов сшитых молекул полимера видно, что при отверждении аминами эпоксидный полимер характеризуется бо́льшим содержанием гидроксильных групп, чем исходный олигомер, тогда как при отверждении ангидридами содержание OH-групп даже несколько снижается. При гомополимеризации новые гидроксильные группы не появляются.

От содержания гидроксильных групп в отвержденном полимере зависят его химические и электроизоляционные свойства. Так, при увеличении количества OH-групп ухудшаются электроизоляционные свойства и стойкость к воздействию воды и кислот, однако щелочестойкость их достаточно высока. Полимеры, отвержденные по механизму гомополимеризации, обладают более высокой водо-, кислото- и щелочестойкостью.

Использование ангидридов для отверждения эпоксидных полимеров способствует еще большему повышению их стойкости к воздействию воды и кислот.

Зависимость термостойкости отвержденных полимеров от типа отвердителя показана на рис. 2.15.

При подборе отвердителя необходимо учитывать следующие факторы:

1) свойства самого отвердителя (токсичность, температура и продолжительность отверждения, жизнеспособность композиции, тепловыделение в процессе отверждения и т. д.);

2) свойства получаемых полимеров (адгезия к различным

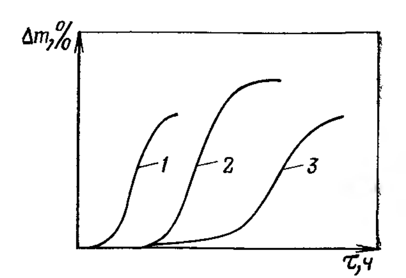


Рис. 2.15. Зависимость свойств покрытия от типа отвердителя:

1 — отвердитель аминного типа; *2* — отверждение гомополимеризацией; *3* — отвердитель ангидридного типа (Δm — степень изменения массы образца при нагревании, %)

материалам, механическая прочность, диэлектрические характеристики, теплостойкость, химическая стойкость и др.).

Таким образом, выбор отвердителя определяется конкретным назначением отвержденного полимера и условиями его эксплуатации.

2.5.7. Свойства и применение эпоксидных олигомеров

Несмотря на большое разнообразие эпоксидных олигомеров и их композиций с отвердителями, для них можно отметить некоторые общие свойства. Во-первых, это высокая химическая и термическая стойкость, хорошая адгезия к различным материалам, высокие электроизоляционные свойства. Составляя различные композиции на основе эпоксидных олигомеров с отвердителями, можно добиваться улучшения или ухудшения тех или иных характеристик отвержденного полимера в зависимости от его назначения.

Благодаря ценному комплексу характеристик эпоксидные олигомеры широко применяются не только для изготовления лакокрасочных материалов, но и в других отраслях промышленности. Их используют в качестве компонентов заливочных компаундов в электротехнике, при изготовлении клеев. В производстве лаков и красок их используют для приготовления различных материалов, образующих электроизоляционные и химически стойкие покрытия с высокой водостойкостью. В частности, покрытия на основе эпоксидных олигомеров используются в производстве лаков для консервной тары.

При получении эпоксидных лаков в качестве растворителей используют простые эфиры гликолей (целлозольвы), ароматические углеводороды, кетоны, спирты.

Обычно растворитель выбирается для каждой конкретной системы отдельно. Так, например, для эпоксидно-аминной композиции применяют смесь спиртов (*н*-бутанол, диацетоновый) и кетонов (ацетон, метилэтилкетон, циклогексанон), ароматические углеводороды и целлозольвы. Для эпоксидно-изоцианатных систем в качестве растворителей используют соединения, не содержащие гидроксильных групп. Обычно такие композиции растворяют в кетонах. Эпоксиэфиры хорошо растворяются в ксилоле и уайт-спирите.

В последние годы эпоксидные олигомеры с молекулярной массой 1400—2500 стали использовать в производстве порошковых красок. Это новые лакокрасочные материалы, не содержащие растворителей (см. гл. 11).

2.6. КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

Кремнийорганические полимеры относятся к группе элементоорганических полимеров, в основные полимерные цепи которых входят не только углеродные атомы, но и атомы других

элементов (азот, фосфор, алюминий и др.). Бурное развитие химии кремнийорганических соединений началось в 30-х годах нашего столетия, когда К. А. Андриановым впервые были синтезированы полиорганосилоксаны.

По строению основной полимерной цепи кремнийорганические полимеры делятся на полиорганосилоксаны (основная цепь ···—Si—O—Si···), полиорганосилазаны (основная цепь ···—Si—N—Si—···) и полиэлементоорганосилоксаны (основная цепь состоит из чередующихся атомов кремния, кислорода и другого элемента — обычно алюминия или титана).

Полиорганосилоксаны разделяют на немодифицированные и модифицированные. В технологии лакокрасочных покрытий в основном применяются полиорганосилоксаны, что обусловлено чрезвычайно высокой термостойкостью, высокими свето- и морозостойкостью этих полимеров.

2.6.1. Химические основы получения полиорганосилоксанов

Кремнийорганические полимеры получают гидролизом алкил(арил)хлорсиланов или алкил(арил)алкоксисиланов с последующей конденсацией продуктов гидролиза. Замещенные хлорсиланы легко гидролизуются по реакции:

$$Cl-\underset{R}{\overset{R}{\underset{|}{\overset{|}{Si}}}}-Cl + 2H_2O \longrightarrow HO-\underset{R}{\overset{R}{\underset{|}{\overset{|}{Si}}}}-OH + 2HCl$$

Реакция эта сильно экзотермична. Для получения полиорганосилоксанов используют различные алкил(арил)хлорсиланы и эфиры ортокремневой кислоты.

В табл. 2.5 приведены основные свойства исходных продуктов в производстве полиорганосилоксанов.

Алкоксисиланы гидролизуются труднее, чем хлорсиланы. Их склонность к гидролизу в значительной степени определяется характером алкоксильного заместителя: с усложнением структуры алкоксигруппы гидролиз алкоксисиланов проходит с затруднениями. Поэтому для получения кремнийорганических олигомеров обычно используют этоксисиланы:

метилтриэтоксисилан $CH_3-Si-(OC_2H_5)_3$

диметилдиэтоксисилан $(CH_3)_2-Si-(OC_2H_5)_2$

этилтриэтоксисилан $C_2H_5-Si-(OC_2H_5)_3$

диэтилдиэтоксисилан $(C_2H_5)_2-Si-(OC_2H_5)_2$

В зависимости от строения исходных хлор- и алкоксисиланов можно получить силанолы с различным количеством гидроксильных групп — от одного до четырех, причем устойчивость силанолов уменьшается с увеличением числа гидроксильных групп. Так, тетраоксисилан $Si(OH)_4$ (ортокремневая кислота)

Таблица 2.5. *Свойства исходных продуктов в производстве полиорганосилоксанов*

Соединение	Химическая формула	Температура кипения, °С	Плотность, кг/м³	Содержание гидролизуемого хлора, %
Метилтрихлорсилан	CH_3SiCl_3	65,8	1276	71,2
Диметилдихлорсилан	$(CH_3)_2SiCl_2$	70,3	1066	54,9
Триметилхлорсилан	$(CH_3)_3SiCl$	57,9	858	32,6
Этилтрихлорсилан	$C_2H_5SiCl_3$	98,8	1238	65,1
Диэтилдихлорсилан	$(C_2H_5)_2SiCl_2$	130,0	1050	45,1
Фенилтрихлорсилан	$C_6H_5SiCl_3$	201,0	1326	50,3
Дифенилдихлорсилан	$(C_6H_5)_2SiCl_2$	305,2	1221	28,0
Трифенилхлорсилан	$(C_6H_5)_3SiCl$	378,0	тв.	12,0
Метилфенилдихлорсилан	$CH_3(C_6H_5)SiCl_2$	205,5	1178	37,1
Этилтриэтоксисилан	$C_2H_5Si(OC_2H_5)_3$	159,0	920	—
Диэтилдиэтоксисилан	$(C_2H_5)_2Si(OC_2H_5)_2$	155,5	862	—

при pH 3 может некоторое время существовать как мономер и быстро конденсируется в тетрамер.

Ди- и трисиланолы гидролизуются при температурах 130—180 °С без катализаторов. Конденсация силанолов может быть ускорена при введении катализаторов — кислот и оснований.

Высокая активность силанолов в реакции конденсации приводит к тому, что гидролиз и конденсация силанолов протекают одновременно, поэтому метод получения полисилоксанов называют **гидролитической поликонденсацией**.

Реакцию конденсации можно проводить в среде органических растворителей. Если растворитель обладает большой сольватирующей способностью, реакция поликонденсации затрудняется.

Строение и свойства образующихся полимеров зависят от условий конденсации и химического строения мономерных хлорсиланов. Так, получение линейных цепей более вероятно при использовании диалкил(арил)хлорсиланов R_2SiCl_2. Для обрыва цепи могут быть использованы монофункциональные триалкил(арил)хлорсиланы.

При недостатке воды конденсация бифункциональных хлорсиланов происходит следующим образом:

$$Cl-\underset{R}{\overset{R}{Si}}-OH + HO-\underset{R}{\overset{R}{Si}}-Cl \xrightarrow[-H_2O]{} Cl-\underset{R}{\overset{R}{Si}}-O-\underset{R}{\overset{R}{Si}}-Cl \xrightarrow[-HCl]{H_2O}$$

$$\longrightarrow Cl-\underset{R}{\overset{R}{Si}}-O-\underset{R}{\overset{R}{Si}}-OH$$

Образующиеся полимеры имеют преимущественно линейное строение. При избытке воды гидролиз дихлорсилана может произойти с образованием силандиола:

$$Cl-\underset{R}{\overset{R}{Si}}-Cl + 2H_2O \longrightarrow HO-\underset{R}{\overset{R}{Si}}-OH + 2HCl$$

Силандиол легко вступает в реакцию поликонденсации, которая может протекать различно в зависимости от условий проведения. Так, в нейтральной и щелочной средах преимущественно протекает межмолекулярная конденсация, приводящая к образованию линейных полимеров с концевыми гидроксильными группами:

$$n\,HO-\underset{R}{\overset{R}{Si}}-OH \underset{}{\overset{-H_2O}{\rightleftarrows}} HO-\underset{R}{\overset{R}{Si}}-\left[-O-\underset{R}{\overset{R}{Si}}-\right]_{n-2} -\underset{R}{\overset{R}{Si}}-OH$$

В кислой среде в значительной степени проходит конденсация с образованием циклических олигомеров, преимущественно шести- и восьмичленных.

При конденсации силантриолов сначала образуются циклические тримеры со свободными гидроксильными группами, по которым проходит поликонденсация циклов, что приводит к получению циклоцепных структур полимера разветвленного строения.

Для получения циклоцепных линейных структур необходимо, чтобы в молекуле циклосилоксана было только две свободных гидроксильных группы. Это достигается при соконденсации силандиолов и силантриолов.

2.6.2. Свойства и применение полиорганосилоксанов

Полиорганосилоксаны, получаемые гидролитической поликонденсацией, имеют сравнительно невысокую молекулярную массу. Они хорошо растворяются в ароматических и хлорированных углеводородах, сложных эфирах, кетонах.

Свойства кремнийорганических полимеров обусловлены характером силоксановой связи (—$\underset{|}{\overset{|}{Si}}$—O—) и наличием органических радикалов у атома кремния. Связь Si—O более термостабильна, чем связь С—С. Разрушение макромолекул кремнийорганических полимеров при термическом окислении связано с отщеплением органических радикалов. Таким образом, наличие органических радикалов обусловливает снижение термостойкости смол, но в то же время способствует повышению водостойкости, эластичности и раст-

воримости в углеводородах. Разрыв связи Si—C в линейных макромолекулах происходит при 300—400 °C, а в полимерах сетчатой структуры — при 450 °C. Характер углеводородного радикала также сказывается на свойствах покрытия: наличие фенильных групп приводит к уменьшению эластичности, а метильных и этильных — термостойкости. Изменяя соотношение арильных и алкильных радикалов, можно в некоторой степени регулировать свойства кремнийорганических полимеров.

Лакокрасочные материалы на основе немодифицированных кремнийорганических полимеров отверждаются при высокой температуре (200—250 °C) в течение 5—10 ч. Для ускорения процесса отверждения в них вводят растворимые в органических растворителях соли металлов: нафтенаты, октоаты, линолеаты, стеараты. Их добавляют непосредственно перед употреблением во избежание преждевременной желатинизации. После введения катализаторов кремнийорганические полимеры способны к образованию при 18—23 °C термопластичных, а при 100—150 °C — термореактивных покрытий.

Покрытия на основе полиорганосилоксанов тверже покрытий на основе органических полимеров, но менее эластичны. Важнейшим достоинством их являются высокая стойкость к термоокислительной деструкции, морозостойкость и высокие диэлектрические показатели, которые сохраняются при повышенных температурах и во влажной атмосфере. Кремнийорганические покрытия достаточно стойки к действию слабых кислот и щелочей, многих растворителей и минеральных масел. К недостаткам кремнийорганических покрытий следует отнести хрупкость, которую нельзя устранить даже при введении пластификаторов, так как они сравнительно быстро испаряются в процессе эксплуатации при повышенных температурах. Этот недостаток может быть устранен при введении модифицирующих добавок.

Немодифицированные кремнийорганические смолы применяют при изготовлении электроизоляционных лаков, предназначенных для пропитки обмоток двигателей, генераторов, трансформаторов, а также для склеивания тканей и слюды.

Следует отметить, что расширению областей применения этих материалов препятствует их высокая стоимость.

Модифицирование кремнийорганических смол производится органическими полимерами путем простого смешения растворов органических и кремнийорганических полимеров или при предварительном проведении реакции между этими полимерами.

В первом случае взаимодействие обоих компонентов происходит в процессе горячего отверждения. Лучшей совместимостью с другими пленкообразующими веществами обладают низкомолекулярные полиорганосилоксаны с высоким содержанием гидроксильных групп. В качестве модификатора используют высыхающие и невысыхающие алкидные смолы, карбамидо- и меламиноформальдегидные смолы, низкомолекулярные эпоксидные смолы, эфиры целлюлозы и другие пленкообразующие с реакционноспособными группами. Химическое взаимодействие кремнийорганического полимера и модификатора обусловливает возникновение более прочной и равномерной связи между макромолекулами.

Во всех случаях в результате модификации снижается температура отверждения покрытия, повышаются адгезия и эластичность, но одновременно снижаются термостойкость и другие характеристики полиорганосилоксанов. Поэтому модификатор следует выбирать, исходя из предъявляемых к покрытию требований.

Использование в качестве модифицирующих добавок силазанов (R_3SiNH_2) дает возможность получить покрытия холодного и горячего отверждения без снижения термостойкости.

Кремнийорганические полимеры и олигомеры помимо высокой термостойкости обладают рядом уникальных свойств, к которым можно отнести следующие:

1) малую зависимость вязкости от температуры, что очень важно при эксплуатации смазочных материалов;
2) сохранение текучести при очень низких температурах (ниже минус 80 °C);
3) хорошие электроизоляционные свойства;
4) стойкость к атмосферным воздействиям;
5) биологическую инертность;
6) водоотталкивающее действие.

Благодаря этим свойствам силоксановые жидкости широко применяются как теплоносители, антивспениватели, диэлектрики, герметики, смазочные материалы, водоотталкивающие вещества.

2.7. ПОЛИУРЕТАНЫ

Полиуретанами называют полимеры, содержащие в основной цепи уретановые группы

$$-HN-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-$$

Полиуретановые материалы отличаются от остальных лакокрасочных композиций тем, что образование полимера — полиуретана происходит непосредственно в покрытии; на окрашиваемую поверхность наносят смесь мономерных соединений и создают условия для их полимеризации.

Полиуретановые материалы представляют большой интерес в технологии лакокрасочных покрытий, поскольку по-

крытия на их основе обладают уникальной особенностью: сочетанием высоких твердости и эластичности.

Универсальность свойств полиуретанов обусловливает их широкое применение в производстве пластмасс. На основе полиуретанов изготавливают эластичные, полужесткие и жесткие материалы; полиуретаны перерабатывают практически всеми существующими технологическими способами — экструзией, прессованием, литьем, заливкой и др. Широко используются полиуретаны и в производстве пенопластов.

В основе процесса образования полиуретановых покрытий лежат реакции взаимодействия изоцианатов с соединениями, имеющими подвижный атом водорода:

$$nO=C=N-R-N=C=O + HO-R'-OH \longrightarrow$$

диизоцианат гликоль

$$\longrightarrow O=C=N-R-\left[-HN-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-R'-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH-R-\right]_{n-1}-HN-\underset{\underset{\underset{HO-R'}{|}}{O}}{\overset{\overset{O}{\|}}{C}}$$

Реакция протекает по ступенчатому механизму и является типичным примером реакции полиприсоединения.

Для получения сетчатых структур в покрытии используют исходные соединения, содержащие более двух функциональных групп.

В процессе образования полиуретановых покрытий протекает ряд химических реакций по изоцианатной группе, существенно влияющих на свойства образующегося полимера.

2.7.1. Основные химические реакции изоцианатной группы

Изоцианатная группа (—N═C═O) чрезвычайно реакционноспособна. При взаимодействии с соединениями, имеющими подвижный атом водорода, происходит раскрытие связи N═C. К таким соединениям кроме спиртов относятся амины, вода, фенолы, карбоновые кислоты, амиды, карбамиды, уретаны.

Эти реакции могут протекать как в присутствии катализаторов, так и без них. В отсутствие катализаторов скорость реакции этих соединений с изоцианатами возрастает в ряду: $RCOOH < C_6H_5OH < H_2O < ROH < RNH_2$ и в ряду аминов: $ArNH_2 < NH_3 < RNH_2 < R_2NH$.

Изоцианаты представляют собой токсичные жидкости с резким запахом; они оказывают слезоточивое действие. В про-

мышленности их получают фосгенированием соответствующих аминов:

$$\underset{\text{диамин}}{H_2N-R-NH_2} + \underset{\text{фосген}}{Cl-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Cl} \xrightarrow{-HCl} \underset{\text{диизоцианат}}{O=C=N-R-N=C=O}$$

Для получения полиуретановых покрытий используют алифатические и ароматические изоцианаты, причем последние менее реакционноспособны. Положение заместителя в молекулах ароматических изоцианатов оказывает существенное влияние на реакционную способность изоцианатной группы.

Если в фенилизоцианат C_6H_5—N═C═O ввести группу CH_3 в *орто*-положение, скорость реакций по изоцианатной группе уменьшится в 25 раз, а если в *пара*-положение — только в 2 раза.

Реакция изоцианатов со спиртами лежит в основе технологических процессов получения полиизоцианатов и процессов пленкообразования. С первичными спиртами реакция протекает при 20—50 °С. Вторичные спирты реагируют в 3 раза медленнее, а третичные — в 200 раз медленнее первичных. В качестве катализаторов для ускорения этих реакций применяют третичные амины и оловоорганические соединения.

В том случае, когда спирты содержат помимо гидроксильной какую-либо другую функциональную группу, изоцианат реагирует вначале с более реакционноспособной группой.

Взаимодействие с фенолами при температурах до 75 °С протекает с достаточной скоростью только в присутствии катализатора. Причем уретановая связь фенол—изоцианат менее термоустойчива, чем связь алифатический спирт—изоцианат.

Изоцианаты легко взаимодействуют с аминами (с первичными даже при 0 °С), образуя замещенные карбамида:

$$R-N=C=O + R'-NH_2 \longrightarrow R-NH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH-R'$$

Карбамид и его производные реагируют с изоцианатами с образованием биуретов:

$$\underset{\text{изоцианат}}{R-N=C=O} + \underset{\text{производные карбамида}}{R-NH-CO-NH-R} \xrightarrow{100\,^\circ C} \underset{\text{биурет}}{R-\underset{\underset{O=C-NHR}{|}}{N}-CO-NH-R}$$

При нагревании смесн карбамида и изоцианата в течение нескольких часов при температуре выше 100 °С протекают побочные реакции присоединения и диссоциации.

Изоцианаты вступают в реакцию с уретанами при температуре 120—140 °С с образованием аллофанатов:

$$R-N=C=O + R-NH-CO-O-R' \rightarrow R-NH-\underset{\displaystyle R-N-CO-O-R'}{\underset{|}{C=O}}$$

изоцианат уретан аллофанат

Большое значение в химии и технологии полиуретанов имеет реакция взаимодействия изоцианатов с водой, протекающая с образованием неустойчивой карбаминовой кислоты:

$$R-N=C=O + H_2O \rightarrow R-NH-CO-OH \rightarrow R-NH_2 + CO_2$$

карбаминовая кислота

Изоцианат реагирует при этом с полученным амином с большей скоростью, чем с водой, с образованием дизамещенного карбамида:

$$R-N=C=O + R-NH_2 \rightarrow R-NH-CO-NH-R$$

Взаимодействие изоцианатов с водой каталитически ускоряется третичными аминами и некоторыми соединениями металлов.

Изоцианаты довольно легко взаимодействуют с карбоновыми кислотами, но несколько медленнее, чем с первичными спиртами и водой. При взаимодействии алифатических изоцианатов и алифатических кислот обычно образуются смешанные ангидриды, разрушающиеся с образованием замещенных амидов:

$$R-N=C=O + R'-CO-OH \rightarrow R-NH-CO-O-CO-R' \rightarrow$$

$$\rightarrow R-NH-CO-R' + CO_2$$

Ароматические изоцианаты, взаимодействуя с алифатическими и ароматическими кислотами при умеренных температурах, образуют смешанные ангидриды, разлагающиеся на ангидрид кислоты, замещенный карбамид и диоксид углерода:

$$Ar-N=C=O + RCOOH \rightarrow Ar-NH-CO-O-COR \rightarrow$$

$$\rightarrow Ar-NH-CO-NH-Ar + R-CO-O-CO-R + CO_2$$

замещенный карбамид ангидрид кислоты

При температуре 160 °С замещенный карбамид и ангидрид могут взаимодействовать друг с другом по реакции:

$$Ar-NH-CO-NH-Ar + R-CO-O-CO-R \rightarrow$$

$$\rightarrow 2ArNH-CO-R + CO_2$$

При длительном нагревании кроме приведенной реакции возможно протекание побочных реакций.

Реакции изоцианатов с замещенными карбамидами, уретанами и аминами способствуют разветвлению полимерных цепей:

$$\cdots-NH-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-O-\cdots + \cdots-N=C=O \xrightarrow{140\,°C} \cdots-\underset{\displaystyle \cdots-NH-C=O}{\underset{|}{N}}-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-O-\cdots$$

Изоцианаты способны полимеризоваться по механизму анионной полимеризации под действием третичных аминов, солей карбоновых кислот и щелочных металлов, а также алкоголятов щелочных металлов. Структура образующегося при этом продукта в основном зависит от скорости реакции обрыва цепи. Если скорость этой реакции мала, образуются полимеры линейной структуры:

$$R-N=C=O \xrightarrow{\text{катализатор}} X-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-\left[-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{N}}-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-\right]_n-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{\overline{N}}}$$

где X — остаток катализатора.

При значительной скорости реакции обрыва цепи образуются циклические димеры

```
      CO
     /  \
  RN      NR
     \  /
      CO
```

и циклические тримеры

```
       CO
     /    \
  RN        NR
   |         |
  OC        CO
     \    /
       NR
```

называемые изоциануратами.

В технологии лакокрасочных покрытий последние нашли широкое применение вследствие высокой термической устойчивости (до 300 °С) изоциануратного цикла. Следует отметить, что димеры образуют только ароматические изоцианаты.

2.7.2. Классификация полиуретановых лакокрасочных материалов

Используемые в лакокрасочной промышленности материалы на основе полиуретанов подразделяются на одно- и двухупаковочные.

Одноупаковочные материалы могут быть двух типов: отверждаемые при обычной температуре за счет взаимодействия с влагой воздуха и отверждаемые при нагревании. Двухупаковочные композиции могут быть холодного и горячего отверждения. При добавлении к одноупаковочным материалам, отверждаемым влагой воздуха, катализатора (для повышения скорости отверждения), их можно рассматривать как двухупаковочные.

Особую группу полиуретанов составляют уралкиды — продукты взаимодействия изоцианатов с алкидными олигомерами.

2.7.3. Двухупаковочные материалы на основе полиизоцианатов и полиолов

Двухупаковочные материалы этого вида состоят из растворов полиола и изоцианата, смешиваемых непосредственно перед употреблением.

Наиболее широко применяемыми полиизоцианатами являются толуилендиизоцианаты:

CH_3, $N{=}C{=}O$, $N{=}C{=}O$; $O{=}C{=}N$, CH_3, $N{=}C{=}O$

толуилен-2,4-диизоцианат толуилен-2,6-диизоцианат

Промышленный толуилендиизоцианат представляет собой смесь этих изомеров. Толуилен-2,4-диизоцианат более реакционноспособен, поэтому его содержание определяет скорость взаимодействия смеси изомеров с другими соединениями.

Для изготовления полиуретанов применяется продукт 102Т, содержащий в основном толуилен-2,4-диизоцианат, и продукт Т-65, содержащий 65% этого изомера. Из алифатических изоцианатов используется продукт 102Г — 1,6-гексаметилендиизоцианат $O{=}C{=}N{-}(CH_2)_6{-}N{=}C{=}O$.

В качестве гидроксилсодержащих веществ обычно используют сложные полиэфиры, полученные при взаимодействии дикарбоновых кислот с избытком многоатомного спирта. Желательно, чтобы такие полиэфиры имели минимальное кислотное число во избежание протекания реакции с карбоксильными группами, сопровождающейся выделением диоксида углерода.

Гидроксилсодержащими компонентами могут также служить частично переэтерифицированные масла (особенно касторовое), частично омыленный сополимер винилхлорида с винилацетатом, эпоксидные смолы и др. Представляют интерес простые полиэфиры, получаемые взаимодействием многоатомных спиртов с оксидами олефинов, чаще всего с оксидом пропилена.

Примером такого простого полиэфира является полиоксипропилированный триметилолпропан:

$$CH_3-CH_2-C\begin{cases}CH_2-[-O-CH(CH_3)-]_n-OH\\ CH_2-[-O-CH(CH_3)-]_n-OH\\ CH_2-[-O-CH(CH_3)-]_n-OH\end{cases}$$

Следует заметить, что мономерные изоцианаты представляют собой бесцветные, токсичные, летучие жидкости с резким запахом; они оказывают слезоточивое действие, а при длительном воздействии могут вызывать астматические бронхиты. В связи с этим их редко используют при получении покрытий.

В настоящее время в промышленности на основе мономерных изоцианатов получают полиизоцианаты, летучесть и токсичность которых значительно меньше. К ним относятся прежде всего продукты взаимодействия 2,4-толуилендиизоцианата с многоатомными спиртами: диэтиленгликольуретан (ДГУ), получаемый на основе диэтиленгликоля; аддукт-ТДИ на основе триметилолпропана и преполимер КТ на основе переэтерификата касторового масла.

При взаимодействии 1,6-гексаметилендиизоцианата с водой получают полиизоцианат-биурет:

$$OC=N-(CH_2)_6-\underset{\displaystyle O=C-NH-(CH_2)_6-N=CO}{\underset{|}{N}}-CO-HN-(CH_2)_6-N=CO$$

При проведении полимеризации 2,4-толуилендиизоцианата получают циклический тример — ТДИ-изоцианурат, а при сополимеризации 2,4-толуилендиизоцианата с 1,6-гексаметилендиизоцианатом — циклический тример ТДИ/ГМИ-изоцианурат:

O=C=N, H_3C, N, C=O, N, $(CH_2)_6$, N, C=O, O=C, C=O, O=C, C=O, N, N, CH_3, N=C=O, H_3C, N=C=O, N=C=O, CH_3

К растворителям, в которых растворяют оба компонента таких материалов, предъявляются особые требования: они должны быть тщательно осушены и не содержать функциональных групп, реагирующих с изоцианатной

группой. Изоцианатный компонент должен быть герметично закупорен в таре во избежание попадания влаги воздуха.

Соотношение компонентов при их смешении перед употреблением определяет характер реакций, протекающих при отверждении, что в свою очередь отражается на структуре полимера в покрытии и в конечном итоге — на свойствах покрытия.

Так, при эквимольном соотношении гидроксильных и изоцианатных групп в основном протекает реакция, приводящая к образованию уретановых связей. Однако не следует забывать, что при отверждении на воздухе возможна и реакция изоцианатных групп с водой, в результате которой образуются карбамидные связи.

При избытке изоцианатных групп может проходить взаимодействие изоцианатов с уретанами с образованием аллофанатов.

Вероятность протекания такой реакции возрастает, если отверждение ведется при повышенных температурах.

Комбинируя различные полиизоцианаты и гидроксилсодержащие соединения, можно получить покрытия с самыми разнообразными свойствами.

Так, на основе аддуктов ТДИ и гидроксилсодержащих компонентов с первичными гидроксильными группами получаются покрытия, быстро отверждающиеся на воздухе. Такие покрытия характеризуются высокими твердостью, химической стойкостью, однако имеют низкую атмосферостойкость.

Полиуретановые покрытия на основе алифатических изоцианатов имеют высокие механические характеристики, в частности высокие устойчивость к истиранию, атмосферо- и маслостойкость.

Покрытия на основе биурета отверждаются при обычной температуре в присутствии катализатора (октоат и нафтенат цинка). Они имеют высокую атмосферо- и светостойкость.

Наличие в покрытии изоциануратных циклов обусловливает увеличение твердости, термостойкости, однако приводит к снижению эластичности. Для получения твердых эластичных покрытий ТДИ-изоцианурат совмещают с алифатическими полиэфирами. Однако высокое содержание гидроксильных групп в молекулах такого полиэфира может привести к образованию густой пространственной сетки, что также приведет к увеличению хрупкости покрытия.

Полиизоцианураты применяют для получения мебельных лаков из-за их способности образовывать быстро отверждающиеся покрытия с хорошими механическими и декоративными свойствами, с высокой абразиво-, морозо- и водостойкостью.

2.7.4. Одноупаковочные материалы на основе блокированных изоцианатов

Однокомпонентные полиуретановые композиции могут быть получены с использованием блокированных изоцианатов, представляющих собой продукты взаимодействия диизоцианатов с

фенолами или одноатомными спиртами:

$$C_6H_5{-}OH + O{=}C{=}N{-}C_6H_3(CH_3)(N{=}C{=}O) \longrightarrow C_6H_5{-}O{-}C({=}O){-}HN{-}C_6H_3(CH_3)(N{=}C{=}O)$$

монофенилуретан

$$C_4H_9OH + O{=}C{=}N{-}C_6H_3(CH_3)(N{=}C{=}O) \longrightarrow C_4H_9{-}O{-}C({=}O){-}HN{-}C_6H_3(CH_3)(N{=}C{=}O)$$

монобутилуретан

Блокированные уретаны содержат одну изоцианатную группу, что исключает образование макромолекул при обычной температуре в присутствии гидроксилсодержащих соединений. Поэтому такие смеси стабильны в течение длительного времени. Образование полимера может произойти только после разложения уретановой связи с блокирующим агентом. Поскольку уретановая связь распадается при нагревании, полиуретановые композиции с блокированными полиизоцианатами отверждаются только при повышенных температурах. Например, монофенилуретан разлагается при 160—180 °С, что определяет температуру отверждения композиции. Алифатические спирты образуют более прочную уретановую связь, поэтому и температура деблокирования у них выше. Снижения температуры деблокирования можно добиться соответствующим подбором блокирующего агента. Например, уретаны, полученные при использовании *о*- или *п*-нитробензола, разлагаются при 120—150 °С.

Лакокрасочные материалы на основе блокированных изоцианатов используются в электротехнической промышленности для эмалирования проводов, пропитки обмоток электродвигателей и других целей.

2.7.5. Полиуретановые материалы, отверждаемые влагой воздуха

В композициях, отверждаемых влагой воздуха, пленкообразующим веществом является форполимер, полученный при взаимодействии полиола с избытком полиизоцианата (обычно то-

луилендиизоцианата). Форполимеры содержат не менее трех свободных изоцианатных групп, обеспечивающих сшивание в процессе пленкообразования. При нанесении на подложку изоцианатные группы форполимера взаимодействуют с влагой воздуха с образованием аминогрупп:

$$O{=}C{=}N-\underset{\text{форполимер}}{\overset{N=C=O}{\overset{|}{R}}}-N{=}C{=}O + 3H_2O \rightarrow H_2N-\underset{\text{амин}}{\overset{NH_2}{\overset{|}{R}}}-NH_2 + 3CO_2$$

$$H_2N-\overset{NH_2}{\overset{|}{R}}-NH_2 + O{=}C{=}N-\overset{N=C=O}{\overset{|}{R}}-N{=}C{=}O \rightarrow$$

$$\rightarrow HN-\overset{\vdots}{\underset{}{\overset{NH}{\overset{|}{R}}}}-NH-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-NH-\overset{NH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-\overset{\vdots}{R}-NH}{\overset{|}{R}}-NH-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-NH-\overset{|}{R}-NH$$

При взаимодействии аминогрупп с изоцианатными группами форполимера образуется полимер сетчатой структуры, т. е. происходит отверждение покрытия.

Выделение гидроксида углерода при таком отверждении является нежелательным явлением, поскольку это может привести к образованию пузырей в покрытии. Поэтому для получения качественного покрытия необходимо строго соблюдать технологический режим отверждения. Следует, однако, отметить, что выделение CO_2 при реакциях изоцианатов можно использовать для получения пенополиуретанов.

При взаимодействии переэтерифицированного глицерином касторового масла с толуилендиизоцианатом получают форполимер, обычно называемый преполимером КТ:

$$\begin{array}{l} CH_2-O-CO-(CH_2)_7-CH{=}CH-CH_2-CH(O-CO-HN-C_6H_3(CH_3)(NCO))-(CH_2)_5CH_3 \\ | \\ CH-O-CO-HN-C_6H_3(CH_3)(NCO) \\ | \\ CH_2-O-CO-HN-C_6H_3(CH_3)(NCO) \end{array}$$

Вторичные группы в молекуле рицинолевой кислоты реагируют с изоцианатом значительно медленнее первичных, полученных при переэтерификации. Для ускорения отверждения вводят катализаторы, чаще всего третичные амины (триэтаноламин). Такие композиции являются двухупаковочными и состоят из растворов преполимера и катализатора.

Пигментирование таких материалов затруднено из-за наличия в пигментах влаги и кристаллизационной воды. Способность преполимеров отверждаться влагой воздуха дает возможность наносить полиуретановые покрытия на влажные поверхности. Получаемые при этом покрытия характеризуются высокими абразиво- и водостойкостью, а также стойкостью к воздействию агрессивных сил. Благодаря этому их можно использовать для защиты бетонных поверхностей, отделки полов, для покрытий по дереву.

2.7.6. Уралкиды

Уралкиды по существу являются алкидными олигомерами, модифицированными изоцианатами. Свойства их определяются строением алкида и содержанием изоцианата.

Для получения уралкидов используют алкид с повышенным содержанием гидроксильных групп (при тщательной отгонке воды). Затем в него вводят диизоцианат с таким расчетом, чтобы на одну гидроксильную группу алкида приходилась одна изоцианатная группа:

$$\cdots-O-R'-O-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-HN-C_6H_3(CH_3)-NH-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-O-R'-O-\cdots$$

где $R'{=}CH_2{-}CH(OCOR){-}CH_2$

Таким образом, уралкиды практически не содержат свободных изоцианатных групп, что обусловливает стойкость этих материалов к воздействию влаги воздуха. Кроме того, они совместимы с любыми пленкообразующими веществами.

Процесс пленкообразования уралкидов происходит в результате аутоокислительной полимеризации, аналогично образованию алкидных покрытий.

2.7.7. Технология получения полиуретановых материалов

Особенностью аппаратурного оформления процессов получения полиуретановых материалов является недопустимость применения реакторов с внутренними змеевиками для охлаждения и нагрева реакционной массы. Это объясняется тем, что при аварии вода из внутреннего змеевика может попасть в реакционную массу, что вызовет экзотермическую реакцию, сопровождающуюся бурным вспениванием из-за выделения CO_2.

Оформляя технологический процесс взаимодействия изоцианатов с гидроксилсодержащими соединениями аппаратурно, следует учитывать возможность взаимодействия изоцианатных групп с водой, в частности с влагой воздуха. В связи с этим необходимо избегать создания многоаппаратных схем с передачей реакционной массы из аппарата в аппарат.

Технология получения полиизоцианата-биурета. Полиизоцианат-биурет на основе гексаметилендиизоцианата (ГМИ) получают при его взаимодействии с водой. Поскольку эти реагенты плохо смешиваются друг с другом, воду вводят в реакционную массу в смеси с растворителем. Процесс ведут при значительном избытке ГМИ, который после окончания реакции отгоняют. Содержание ГМИ в конечном продукте должно составлять не более 1,5% ввиду его высокой токсичности.

Технологическая схема производства полиизоционата-биурета представлена на рис. 2.16.

Процесс получения полиизоцианата-биурета складывается из следующих стадий: синтеза биурета; фильтрации полученного продукта; отгонки избыточного ГМИ; приготовления раствора полиизоцианата-биурета; фасовки готового продукта.

Биурет получают в реакторе *1*, снабженном мешалкой и рубашкой для нагрева и охлаждения. Из мерника *2* загружают гексаметилендиизоцианат (ГМИ) и нагревают до 135—137 °С. Во избежание бурной реакции смесь ацетона с водой вводят из мерника *3* порциями. При этом необходимо следить за температурой реакционной массы, подавая охлаждающую воду в рубашку. По окончании процесса реакционную массу подают насосом *4* на патронный фильтр *5* для отделения нерастворимых продуктов реакции. Отфильтрованный продукт поступает в сборник *6*, откуда дозирующим насосом *7* подается через обогреваемый теплообменник в роторный пленочный испаритель *9*, где происходит отгонка избыточного гексаметилендиизоцианата при 110—160 °С и остаточном давлении 0,26—0,67 кПа.

Очищенный от ГМИ полиизоцианат-биурет собирается в приемниках *10* и *11*, откуда он поступает в смеситель *12* для растворения. Растворение ведут в смеси этилцеллозольва и ксилола при 45—50 °С при перемешивании. Готовый продукт сливают в тару и герметично укупоривают.

Отгоняемый из роторного пленочного испарителя ГМИ собирается в приемниках *14* и *15*, а оттуда — в емкость, из которой по мере надобности расходуется для проведения следующих синтезов.

Технология получения преполимера КТ. Преполимер КТ получают при взаимодействии переэтерификата касторового масла с толуилендиизоцианатом.

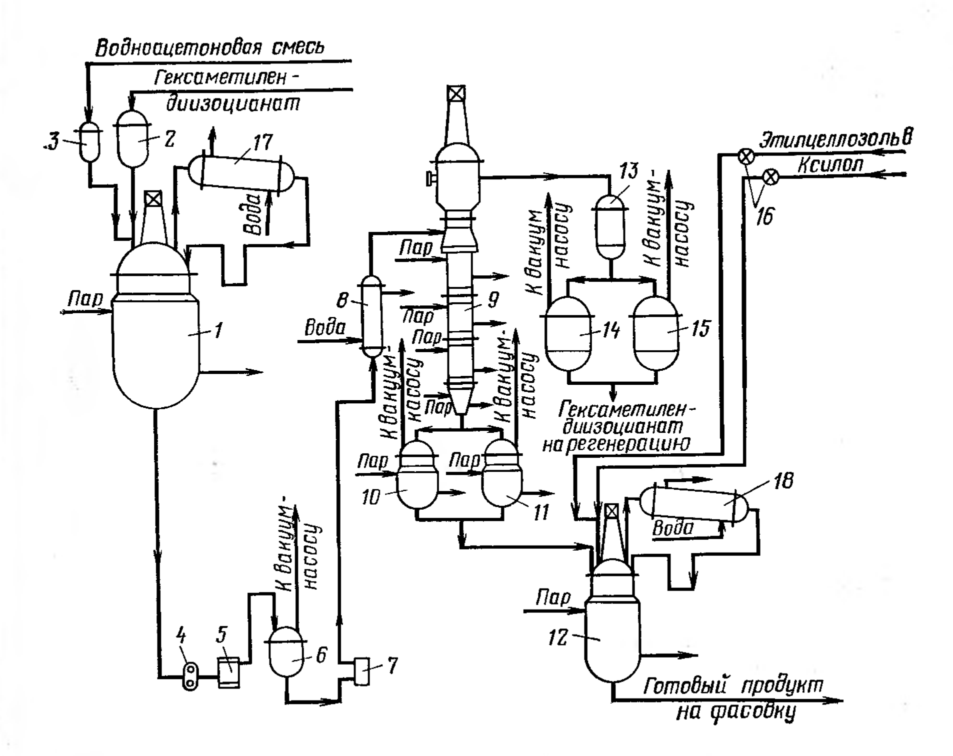


Рис. 2.16. Технологическая схема получения полиизоцианат-биурета:

1 — реактор; *2, 3* — объемные мерники; *4* — насос; *5* — патронный фильтр; *6* — промежуточная емкость; *7* — насос-дозатор; *8* — теплообменник; *9* — роторный пленочный испаритель; *10, 11, 14, 15* — вакуум-приемники; *12* — смеситель; *13, 17, 18* — конденсаторы; *16* — жидкостный счетчик

Технологический процесс получения преполимера КТ включает следующие стадии: переэтерификацию касторового масла глицерином; промывку реакционной массы водой; сушку переэтерификата; синтез преполимера; фасовку.

Процесс переэтерификации касторового масла в производстве преполимера КТ имеет некоторые особенности по сравнению с переэтерификацией растительных масел в производстве алкидов, что обусловлено необходимостью получения безводного переэтерификата. Кроме того, исключено применение катализаторов переэтерификации (щелочи, оксиды свинца и др.), поскольку они могут инициировать протекание побочных реакций изоцианатов (полимеризация, образование биуретов, карбамида и др.).

Переэтерификацию ведут в токе инертного газа при 240 °С. По окончании алкоголиза для удаления из реакционной массы избыточного глицерина охлаждают массу до 30—40 °С и проводят троекратную промывку водой.

После каждой промывки массе дают отстояться и сливают нижний водно-глицериновый слой.

Осушка переэтерификата производится в том же реакторе азеотропным методом в присутствии толуола. Затем из реакционной массы напрямую отгоняют водно-толуольный дистиллят, собирая его в отдельной емкости. После этого к реакционной массе добавляют сухой толуол, который сразу же отгоняют. При таком режиме остатки влаги из переэтерификата удаляются в виде азеотропной смеси с толуолом. Таким образом удается достичь того, что остаточное содержание влаги в переэтерификате не превышает 0,15%.

Процесс получения преполимера КТ проводят в другом реакторе в токе сухого инертного газа, предварительно нагретого до 30—40 °С.

В реактор загружают толуилендиизоцианат, нагревают до 30—40 °С и растворяют в толуоле. После этого температуру повышают до 50 °С и при этой температуре постепенно добавляют из весового мерника переэтерификат. Температура в аппарате не должна превышать 55 °С. Поскольку реакция сильно экзотермична, в рубашку аппарата необходимо подавать холодную воду. По достижении заданных показателей процесс прекращают. Готовый продукт сливают в тару и герметично укупоривают.

2.8. ПОЛИОЛЕФИНЫ

К этой группе пленкообразователей относятся полиэтилен, полипропилен и их сополимеры; полимеры и сополимеры бутадиена и др. Благодаря ценному комплексу свойств они широко применяются в промышленности пластмасс. В лакокрасочной промышленности эти полимеры находят ограниченное применение из-за плохой растворимости в органических растворителях и плохой совместимости с другими пленкообразователями. Однако разработка порошковых композиций и органодисперсий позволила расширить область использования полиолефинов и в лакокрасочной промышленности.

2.8.1. Полиэтилен

Полимеризация этилена впервые была осуществлена в 1884 г. русским ученым Г. Г. Густавсоном в присутствии хлорида и бромида алюминия при 100 °С. Первый полимер этилена был низкомолекулярным продуктом, представляющим собой маслообразную жидкость. И лишь с развитием физики высоких давлений в 1936 г. удалось получить высокомолекулярные полимеры этилена. Первая опытно-промышленная установка полимеризации полиэтилена была создана в Советском Союзе в 1946 г.

Молекула этилена $CH_2{=}CH_2$ имеет симметричное строение и не содержит полярных заместителей. Этим объясняется его невысокая химическая активность. В зависимости от способа получения различают полиэтилен **высокого** и **низкого давления**. Полимеризация этилена по радикальному механизму протекает при высоком давлении (200—300 МПа) и температуре 180—200 °С. Для инициирования полимеризации применяют молекулярный кислород или органические пероксиды, при термическом разложении которых образуются свободные радикалы. Началом реакции является присоединение этилена к свободному радикалу:

$$CH_2 = CH_2 + \dot{R} \rightarrow R - CH_2 - \dot{C}H_2$$

При последовательном присоединении молекул этилена к макрорадикалу образуются длинные цепи линейной структуры. Однако скорость реакции роста цепи в определенных условиях может быть меньше скорости реакций передачи цепи, и тогда получаются полимеры с различной степенью разветвления, а иногда — с образованием поперечных связей.

При внутримолекулярной передаче цепи из растущего полимерного радикала один атом водорода переносится от вторичного атома углерода в конец цепи:

$$R - \underset{\underset{H}{|}}{CH} - CH_2 - (CH_2 - CH_2)_n - \dot{C}H_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow R - \dot{C}H - CH_2 - (CH_2 - CH_2)_n - CH_3$$

Вторичный радикал, образованный в результате такого переноса, дает начало росту боковой цепи. Более короткие ответвления могут образовываться в результате дальнейшего прохождения внутримолекулярного переноса:

$$R - \underset{\underset{\cdot CH_2}{\underset{|}{\underset{CH_2}{|}}}}{CH} - CH_2 - \underset{\underset{H}{|}}{CH} - CH_2 - CH_3 \rightarrow R - \underset{\underset{CH_3}{\underset{|}{\underset{CH_2}{|}}}}{CH} - CH_2 - \dot{C}H - CH_2 - CH_3$$

Разветвление в виде длинных цепей происходит в результате межмолекулярного переноса водорода:

$$\underset{\text{растущая цепь}}{R - (CH_2 - CH_2)_n - \dot{C}H_2} + \underset{\text{неактивная молекула}}{R - CH_2 - (CH_2 - CH_2)_m - CH_3} \rightarrow$$

$$\rightarrow \underset{\text{неактивная молекула}}{R - (CH_2 - CH_2)_n - CH_3} + \underset{\text{растущая цепь}}{R - \dot{C}H - (CH_2 - CH_2)_m - CH_3}$$

Образование двойных связей в молекуле полиэтилена может происходить за счет обрыва цепи, диспропорционированием или расщеплением вторичных и третичных радикалов:

$$R - CH_2 - \dot{C}H - \underset{\underset{CH_2 - CH_3}{|}}{CH} - R \rightarrow R - CH_2 - CH = CH_2 + CH_3 - \dot{C}H$$

С увеличением давления уменьшаются скорости реакций передачи цепи, и в результате образуется полиэтилен большей плотности и с большей молекулярной массой, с меньшими разветвленностью молекул и содержанием двойных связей.

Полиэтилен, полученный при высоком давлении, благодаря значительной разветвленности характеризуется рыхлой упаковкой макромолекул, что и определяет его относительно низ-

кие плотность (910—930 кг/м^3) и степень кристалличности (не более 65%).

Полиэтилен низкого давления. В 1954 г. Циглер разработал катализаторы ионной полимеризации, применение которых позволило получать полиэтилен при низких давлениях (0,2—0,5 МПа). Катализаторы Циглера представляют собой систему, состоящую из $TiCl_4$ и металлоорганических соединений металлов II и III групп (чаще всего алюминий).

В присутствии катализаторов Циглера практически образуется неразветвленный полимер с высокой плотностью и повышенной температурой плавления.

Поскольку в полиэтилене низкого давления остается катализатор, его электрические характеристики ухудшаются и снижается устойчивость к старению.

Уменьшение содержания катализатора можно достичь промывкой готового полиэтилена водно-спиртовой смесью, что удорожает процесс.

Проводятся исследования по разработке катализаторов, количество которых в реакционной смеси может быть значительно снижено. В зависимости от условий проведения полимеризации можно получить полиэтилен с молекулярной массой 10 000—3 000 000.

В полиэтилене низкого давления нет длинноцепных ответвлений. На 1000 молекул полиэтилена приходится всего четырепять боковых групп CH_3. Благодаря такой структуре полиэтилен низкого давления имеет плотность около 950 кг/м^3 и более высокую степень кристалличности — 75—85%.

Полимеризацию ведут в среде предельных алифатических или ароматических углеводородов при давлении 0,2—0,5 МПа и 60—80 °С в присутствии катализатора (смесь триэтилалюминия и диэтилалюминийхлорида с тетрахлоридом титана).

Термостойкость полиэтилена низкого давления выше (по сравнению с полиэтиленом высокого давления), однако диэлектрические характеристики, химическая стойкость и светостойкость ниже.

Полиэтилен низкого давления имеет большую твердость; при атмосферном старении он становится хрупким. Механи-
Свойства полиэтилена в основном зависят от его молеку-
зации с пропиленом и изобутиленом.
ческие свойства его могут быть улучшены путем сополимери-
лярной массы, плотности и структуры. Полимеризацию этилена можно вести до получения полимера любой молекулярной массы. По мере протекания полимеризации вначале образуются минеральные масла, жиры, мягкие и твердые воска и в конечном итоге — твердые полимеры.

Полиэтилен обладает высокой химической стойкостью. Он выдерживает при нормальной температуре воздействие мине-

ральных кислот (кроме концентрированной азотной) и щелочей, окислителей, различных органических растворителей. При температурах до 50 °С полиэтилен набухает в последних; выше этой температуры растворимость в галогенводородах резко возрастает.

В присутствии кислорода при нагревании выше 50 °С происходит окисление и деструкция полимера; при окислении образуются поперечные связи. Светостойкость можно повысить введением светостабилизирующих добавок.

Независимо от способа получения полиэтилена покрытия на его основе обладают высокими электроизоляционными характеристиками.

Из-за плохой растворимости в органических растворителях и низкой адгезии полиэтилен ограниченно используется в технологии лакокрасочных покрытий. В основном его применяют в качестве самостоятельного пленкообразователя в порошковых лакокрасочных композициях. Для этих целей предпочтительно использовать полиэтилен высокого давления, поскольку температура плавления его ниже, чем у полиэтилена низкого давления.

Полиэтиленовые покрытия по твердости и декоративному виду значительно уступают другим полимерным покрытиям. Их в основном используют для изоляции проводов, защиты различных деталей вентиляторов, труб и т. д.

2.8.2. Полипропилен

Пропилен $CH_2{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}$ — химически активное соединение, сравнительно легко реагирующее с кислородом, водой, хлором и другими реагентами.

В зависимости от условий полимеризации могут быть получены димеры и олигомеры — жидкие или твердые продукты, содержащие сотни и тысячи молекул пропилена. Последние были получены с использованием катализаторов Циглера.

Полимер образует линейные цепи

$$\cdots - CH_2 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - \cdots$$

в которых метильные группы могут занимать различное положение относительно друг друга и основной цепи.

Если метильные группы расположены по одну сторону от плоскости основной цепи, такой полимер называется *изотактическим*:

$$\cdots-CH_2-\underset{CH_3}{\overset{H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_2-\underset{CH_3}{\overset{H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_2-\underset{CH_3}{\overset{H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-\cdots$$

В том случае, когда метильные группы расположены в строгой последовательности по разные стороны цепи, полимер называется *синдиотактическим*:

$$\cdots-CH_2-\underset{CH_3}{\overset{H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_2-\underset{H}{\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_2-\underset{CH_3}{\overset{H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_2-\underset{H}{\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-\cdots$$

В зависимости от условий проведеиия полимеризации могут образовываться цепи, состоящие из блоков с разной стереоструктурой, при этом регулярные структуры обусловливают бо́льшую степеиь кристалличности.

Изотактический полипропилен получают в присутствии каталитической системы, состоящей, например, из трихлорида титана и триэтилалюмииия и др.

Синдиотактический полипропилен получают в среде полярных растворителей в присутствии тетрахлорида ваиадня и бутилалюмииийхлорида, однако его производство ограиичеио.

Атактический полимер — каучукоподобиая масса или высоковязкая жидкость; изотактический — порошок белого цвета.

Полимер, выпускаемый промышленностью, представляет собой смесь разных стереоизомеров с различными молекулярными массами, соотношение которых зависит от условий проведения процесса.

В зависимости от молекулярной массы (20 000—50 000) и содержания изотактической фракции свойства полипропилена могут изменяться в широких пределах.

Полипропилен — прекрасный диэлектрик, причем его электроизоляционные свойства остаются постоянными продолжительное время даже в атмосфере с высокой влажностью.

В том случае, когда в системе остается катализатор, резко возрастает скорость окислеиия полипропилена, поэтому необходима тщательная промывка готового продукта от катализатора. Показатель зольности должен быть минимальным.

Полипропилен отличается высокой степенью кристалличности, что обусловливает более высокие по сравнению с полиэтиленом термостойкость и твердость. Полипропилен водостоек и превосходит полиэтилеи по стойкости к воздействию кислот и щелочей. Растворяется при 80 °С только в ароматических и хлорированных углеводородах, образуя малоконцентрированные растворы, поэтому имеет ограниченное применение — только в производстве порошковых красок.

Широкое распространение получили композиции полипропилена и полиэтилена.

2.8.3. Бутадиеновые каучуки

При полимеризации бутадиена $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$ образуются полимеры 1,4-*цис*-, 1,4-*транс*- и 1,2-структур:

$$-\overset{1}{C}H_2-\overset{2}{C}H=\overset{3}{C}H-\overset{4}{C}H_2- \quad (\text{1,4-}\mathit{цис}\text{-})$$

$$-\overset{1}{C}H_2-\overset{2}{C}H=\overset{3}{C}H-\overset{4}{C}H_2- \quad (\text{1,4-}\mathit{транс}\text{-})$$

$$-\overset{1}{C}H_2-\overset{2}{C}H(-\overset{3}{C}H=\overset{4}{C}H_2)- \quad (\text{1,2-})$$

1,4-*цис*- 1,4-*транс*- 1,2-

Полимеризацию проводят по ионному механизму в присутствии металлического натрия или литийорганических соединений в среде инертных растворителей или по радикальному механизму — в растворе или эмульсии.

Строение образующегося полимера зависит от условий проведения полимеризации, свойства полимера определяются распределением по цепи и соотношением приведенных выше структур, а также молекулярной массой полимера. Бутадиеновые каучуки могут иметь молекулярную массу более 2 500 000. В производстве лакокрасочных материалов нашли применение жидкие каучуки с молекулярной массой 800—1500. Они растворяются в органических растворителях и хорошо совмещаются с другими пленкообразователями.

Бутадиеновые каучуки способны к окислительной полимеризации благодаря наличию двойных связей, что дает возможность использовать их в качестве заменителей растительных масел. Исследованиями установлено, что бутадиеновые каучуки с высоким содержанием звеньев 1,4-*цис*-формы образуют твердое покрытие за более короткое время.

Немодифицированные каучуки из-за высокого содержания свободных связей образуют быстро стареющие покрытия.

Оксидированием, эпоксидированием, присоединением малеинового ангидрида, стирола, пиперилена и других непредельных соединений можно уменьшить этот недостаток и получить большой ассортимент новых лакокрасочных материалов с разнообразными свойствами.

Лакокрасочные материалы на основе бутадиеновых каучуков применяют для покрытий, эксплуатирующихся внутри помещений, для защиты подземных сооружений, трубопроводов и др.

2.9. ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРЫ

Полимеры этой группы представляют большой интерес для различных отраслей промышленности благодаря высокой химической стойкости; некоторые из них обладают исключительной огнестойкостью.

К галогенсодержащим полимерам относят полимеры, получаемые реакцией полимеризации и содержащие в боковой цепи атомы галогена. На рис. 2.17 приведена классификация этих полимеров по галогену, входящему в молекулу полимера.

2.9.1. Поливинилхлорид и его сополимеры

Винилхлорид представляет собой бесцветный газ с температурой кипения —13,9 °С. Он хорошо растворяется в хлороформе, дихлорэтане, этаноле, ацетоне, углеводородах нефти и практически нерастворим в воде. Винилхлорид может быть получен различными методами из ацетилена, этилена и дихлорэтана.

Полимеризацию винилхлорида можно осуществлять в блоке, эмульсии, суспензии и растворе. В качестве инициаторов радикальной полимеризации используют органические пероксидные соединения и азосоединения. Основная реакция образования полимера может быть представлена следующим образом:

$$n\,CH_2=CHCl \rightarrow \cdots -CH_2-\underset{Cl}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{Cl}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{Cl}{\underset{|}{CH}}-\cdots$$

Растворитель, в среде которого проводится реакция, а также примеси в мономере в большей или меньшей степени участ-

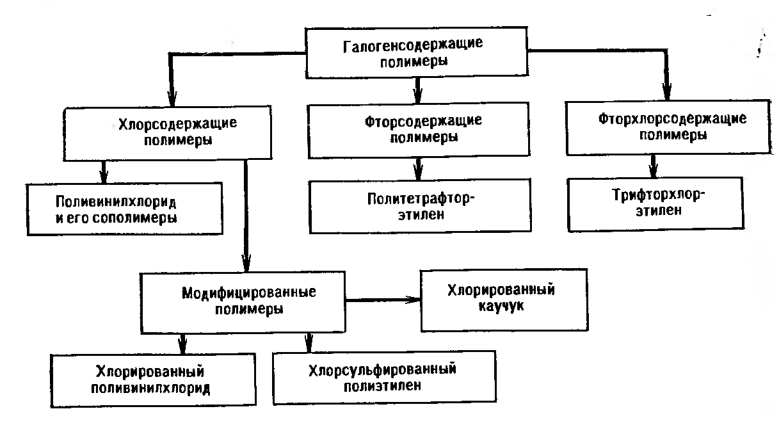


Рис. 2.17. Классификация галогенсодержащих полимеров

вуют в реакции передачи цепи, что в свою очередь влияет на величину молекулярной массы полимера. Возможна также передача цепи через макромолекулу:

$$\cdots-CH_2-\underset{Cl}{\underset{|}{\dot{C}H}}+\cdots-CH_2-\underset{Cl}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{Cl}{\underset{|}{CH}}-\cdots\rightarrow$$

$$\rightarrow\cdots-CH_2-\underset{Cl}{\underset{|}{CH_2}}+\cdots-CH_2-\underset{Cl}{\underset{|}{\dot{C}}}-CH_2-\underset{Cl}{\underset{|}{CH}}-\cdots$$

Как видно из уравнения, образовавшийся макрорадикал способен к присоединению с возникновением разветвлений, что способствует уменьшению растворимости и повышению склонности к деструкции. Передача цепи через полимер возможна вследствие способности поливинилхлорида к частичному дегидрохлорированию при температурах выше 75 °С. Поэтому полимеризацию целесообразно проводить при температурах не выше 70 °С.

В лакокрасочной промышленности используют поливинилхлорид, получаемый эмульсионной или суспензионной полимеризацией в присутствии инициаторов радикальной полимеризации.

С у с п е н з и о н н у ю п о л и м е р и з а ц и ю проводят при 30—70 °С и давлении в реакторе 0,4—1,2 МПа. В качестве суспендирующих веществ используют водорастворимые полимеры (например, поливиниловый спирт, карбоксиметилцеллюлозу). При этом получают поливинилхлорид в виде белого или слегка желтоватого порошка.

Э м у л ь с и о н н у ю п о л и м е р и з а ц и ю проводят при 40—60 °С и давлении 0,5—0,8 МПа.

В качестве эмульгаторов используют мыла жирных кислот. В результате эмульсионной полимеризации образуется латекс с частицами размером 0,05—0,5 мкм. Латекс можно использовать для получения водоэмульсионных материалов; кроме того, из него можно выделить поливинилхлорид в виде тонкого порошка, для чего применяют следующие методы: распыление в сушильной камере, коагуляцию при воздействии электролита или при вымораживании.

Поливинилхлорид, полученный эмульсионной и суспензионной полимеризацией, имеет молекулярную массу 50 000—100 000. Элементарные звенья в молекуле полимера расположены в основном в положении 1,2 («голова к хвосту»).

Свойства поливинилхлорида в значительной степени зависят от молекулярной массы. С увеличением размеров макромолекул усиливается межмолекулярное взаимодействие, что в

конечном итоге приводит к увеличению твердости полимера, эластичности, но наряду с этим — к резкому снижению растворимости в органических растворителях. При молекулярной массе поливинилхлорида более 100 000 можно получить 1—10%-ные растворы его в кетонах, хлорированных углеводородах, диметилформамиде и других соединениях, а при молекулярной массе менее 50 000 — 20%-ные растворы в кетонах, сложных эфирах, хлорированных углеводородах.

Благодаря высокому содержанию хлора (около 56%) поливинилхлорид не воспламеняется и не горит. Под действием тепла, света, кислорода воздуха, механических воздействий может произойти деструкция поливинилхлорида с выделением хлороводорода. При внутримолекулярном отщеплении HCl происходит образование системы двойных связей:

$$\cdots - CH_2 - \underset{Cl}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - \underset{Cl}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - \underset{Cl}{\underset{|}{CH}} - \cdots \xrightarrow[-n\,HCl]{}$$

$$\rightarrow \cdots - CH = CH - CH = CH - CH_2 - \underset{Cl}{\underset{|}{CH}} - \cdots$$

Межмолекулярное дегидрохлорирование приводит к образованию поперечных связей между полимерными цепями:

$$\begin{matrix} \cdots - CH_2 - \underset{Cl}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - \underset{Cl}{\underset{|}{CH}} - \cdots \\ + \\ \overset{Cl}{\overset{|}{\cdots - CH_2 - CH}} - CH_2 - \underset{Cl}{\underset{|}{CH}} - \cdots \end{matrix} \xrightarrow[-HCl]{} \begin{matrix} \cdots - CH - \underset{Cl}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - \underset{Cl}{\underset{|}{CH}} - \cdots \\ | \\ \cdots - CH_2 - CH - CH_2 - \underset{Cl}{\underset{|}{CH}} - \cdots \end{matrix}$$

Такое взаимодействие происходит лишь при длительном нагревании. Катализаторами этих процессов являются кислород воздуха, выделяющийся хлороводород, ультрафиолетовое и радиационное излучение. Образование системы сопряженных двойных связей приводит к потемнению цвета. Кроме того, по двойным связям происходит окислительная полимеризация, приводящая к образованию сетчатых структур и появлению в молекулах полимера кислородсодержащих групп. С увеличением густоты сетки хрупкость покрытия возрастает.

В естественных условиях фотодеструкцию вызывают солнечные лучи, причем особенно интенсивно она развивается в присутствии кислорода воздуха. Качество поверхности имеет существенное значение для атмосферостойкости покрытия. Неоднородность, пористость и наличие трещин на поверхности являются наиболее вероятными очагами деструкции при воздействии химически активных веществ и атмосферных факторов. При отщеплении 0,2% HCl покрытие заметно желтеет.

Стабилизация покрытий достигается при введении в лакокрасочную композицию веществ, связывающих выделяющийся хлороводород. К ним относятся оснóвные соли свинца, оловоорганические соединения, мыла Ba, Ca и Mg, а также различные эпоксидные соединения. В качестве антиоксидантов применяют производные фенолов, гидрохинона, карбамида.

Для уменьшения воздействий ультрафиолетового излучения вводят добавки веществ, поглощающих это излучение; к ним относятся производные бензофенонов, кумарина, салициловой кислоты. Стабилизирующее действие оказывает также введение в полимер пигментов и наполнителей, способных создавать своеобразный барьер для деструктирующих факторов. Например, технический углерод полностью поглощает в поверхностном слое ультрафиолетовое и видимое излучение во всем диапазоне длин волн. Кроме того, технический углерод способен блокировать свободные радикалы, инициирующие фотохимические реакции.

Стабилизация против воздействия ионизирующего излучения достигается путем введения в полимер стабилизаторов-антирадов, действующих как «энергетические губки», поглощающие энергию излучения. Наиболее эффективными антирадами являются ароматические соединения с конденсированными кольцами (фенантрен, антрацен), стирол, дивинилбензол, полимеры с сопряженными двойными связями.

Поскольку плотность упаковки макромолекул поливинилхлорида высока и велики межмолекулярные силы, поливинилхлорид является достаточно хрупким материалом, особенно при низких температурах.

Для улучшения адгезии и эластичности при различных температурах к поливинилхлориду добавляют пластификаторы: эфиры *о*-фталевой кислоты (дибутилфталат, диоктилфталат), диэфиры алифатических дикарбоновых кислот (диоктиладипинат), эфиры фосфорной кислоты (трикрезилфосфат), жидкие хлорированные углеводороды. Наиболее эффективным пластификатором является диоктилфталат или его смесь с диоктиладипинатом. С этими пластификаторами поливинилхлорид совмещается практически в любых соотношениях. Такие пластификаторы приходится вводить в довольно больших количествах (до 50%).

Пластифицирующее действие оказывают также алкидиые смолы и растительные масла, однако в присутствии этих пластификаторов увеличивается продолжительность отверждения покрытия и снижается его химическая стойкость. Таким образом, используя различные пластификаторы, можно варьировать свойства покрытия.

Защитные покрытия на основе поливинилхлорида обладают высокой химической стойкостью. Поливинилхлорид способен образовывать покрытия холодной сушки. Благодаря высокому содержанию хлора (около 56%) поливинилхлорид не воспламеняется и практически не горит. Однако ограниченная растворимость его в органических растворителях препятствует получению лаков с высоким содержанием нелетучих веществ и широкому применению поливинилхлорида в качестве пленкообразующего вещества.

В основном поливинихлорид применяют в виде дисперсий в пластификаторах (пластизоли) и в растворах пластификаторов (органозоли). Основным преимуществом этих материалов является высокое содержание в них пленкообразующего вещества, что позволяет уменьшить число наносимых слоев при окраске с четырех — восьми до одного-двух. Эти материалы более подробно будут описаны ниже.

Модификация поливинилхлорида. Плохая растворимость поливинилхлорида и неудовлетворительная адгезия к металлам обусловили необходимость модификации гомополимера. Так, при его сополимеризации с мономерами, содержащими различные функциональные группы, удается значительно улучшить свойства покрытий и расширить области их применения.

Хорошей растворимостью в органических растворителях отличаются сополимеры винилхлорида с винилацетатом, малеиновым ангидридом, акрилатами и др. Путем варьирования типа сомономера и его доли в сополимере можно получить сополимеры, удачно сочетающие в себе высокие химическую и атмосферостойкость, растворимость и адгезию. Достоинством таких сополимеров является возможность получения на их основе термореактивных покрытий.

При сополимеризации винилхлорида с различными мономерами нарушается регулярность строения макромолекул, чем объясняется более рыхлая упаковка макромолекул сополимеров. Это обстоятельство в свою очередь является причиной лучшей растворимости сополимеров по сравнению с соответствующими гомополимерами. В зависимости от условий проведения реакции сополимеризации получают сополимеры различного строения с заданными свойствами (блок-сополимеры, привитые сополимеры и т. д.).

Сополимеры винилхлорида обычно получают радикальной сополимеризацией.

Сополимеры винилхлорида с винилацетатом имеют строение, которое можно схематично представить формулой:

$$\left[\left(-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-\right)_m-\left(-CH_2-\underset{\displaystyle OCOCH_3}{\underset{|}{CH}}-\right)_k\right]_n$$

Сополимер, содержащий 85% винилхлорида и 15% винилацетата, характеризуется химической стойкостью к различным реагентам, оптимальной растворимостью и хорошими пленкообразующими свойствами. При молекулярной массе до 35 000 сополимеры винилхлорида с винилацетатом хорошо растворяются в сложных эфирах, кетонах, хлорированных углеводородах.

Введение гидроксильных и карбоксильных групп в молекулу сополимера, способствующее улучшению адгезии и оказывающее некоторое влияние на его способность растворяться в органических растворителях, достигается двумя путями. Первый из них — частичное омыление ацетатных групп в звеньях винилацетата (0,7—2,3% OH-групп):

$$\cdots-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle OCOCH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-\cdots$$

Второй — введение в реакционную массу небольшого количества ненасыщенных алифатических кислот, например малеиновой и акриловой (или метакриловой):

$$CH_2=\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}+CH_2=\underset{\displaystyle OCOCH_3}{\underset{|}{CH}}+CH_2=\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{CH}}\longrightarrow$$

$$\longrightarrow -CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle OCOCH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{CH_2}}$$

Сополимеры такого типа способны к образованию термореактивного покрытия за счет протекания реакции по функциональным группам (гидроксильным и карбоксильным). С этой целью в лакокрасочные композиции на основе таких сополимеров вводят полиизоцианаты, карбамидо-, меламино- и фенолоформальдегидные олигомеры. Образующиеся покрытия обладают повышенными прочностными и защитными свойствами.

Сополимеры винилхлорида с винилиденхлоридом. Винилиденхлорид $CH_2=CCl_2$ способен к гомополимеризации, однако образующиеся при этом полимеры не удовлетворяют требованиям, предъявляемым к лакокрасочным покрытиям.

Сополимеризацию его с винилхлоридом проводят методом эмульсионной полимеризации. Структуру таких сополимеров можно схематично представить формулой:

$$\cdots-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\overset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}}}-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-\cdots$$

Улучшение растворимости этих сополимеров обусловлено нарушением регулярности структуры полимера (по сравнению с гомополимерами).

Свойства сополимера зависят от исходного соотношения сомономеров. Увеличение содержания винилиденхлорида способствует улучшению растворимости сополимера. Однако при содержании винилиденхлорида более 70% сополимер имеет пониженную растворимость. Практическое применение в производстве лакокрасочных материалов находит сополимер с содержанием винилиденхлорида 40%. По внешнему виду это порошок белого или светло-желтого цвета. Такой сополимер хорошо растворяется в дихлорэтане, ацетатах, кетонах и частично в ароматических углеводородах.

Покрытия на основе сополимера винилхлорида и винилиденхлорида бесцветны и обладают высокой прочностью при растяжении. Вследствие высокой эластичности покрытий нет необходимости вводить в состав лакокрасочного материала пластификаторы. По адгезионным свойствам такие покрытия превосходят перхлорвиниловые, поэтому отпадает необходимость в добавках алкидных олигомеров. Благодаря отсутствию омыляемых добавок покрытия обладают высокой химической стойкостью, однако атмосферо- и светостойкость их недостаточны. Поэтому лакокрасочные материалы на основе сополимера винилхлорида и винилиденхлорида применяют преимущественно для получения химически стойких покрытий, эксплуатируемых внутри помещений.

В последние годы возрос интерес к сополимерам винилиденхлорида с другими сомономерами, что обусловлено хорошими эксплуатационными свойствами покрытий на их основе: огнестойкостью, блеском, низкими паро- и водопроницаемостью, эластичностью, твердостью. К достоинству этих сополимеров можно отнести относительно низкую по сравнению с винилхлоридом токсичность.

Органозоли и пластизоли. Выше уже отмечалось, что, поскольку поливинилхлорид с трудом растворяется в обычных органических растворителях, лакокрасочные материалы на основе гомополимера чаще всего используют для получения

органодисперсий (органозолей и пластизолей). Пластизоли — это дисперсии поливинилхлорида в пластификаторе, а органозоли — дисперсии поливинилхлорида в растворителе. Кроме того, в состав органодисперсий вводят добавки сополимеров винилхлорида, стабилизаторы, пигменты и другие добавки, улучшающие свойства покрытия.

К компонентам органодисперсий предъявляется ряд особых требований. Так, полимеры, применяемые в качестве дисперсной фазы, должны обладать способностью к набуханию в пластификаторе при комнатной температуре. В результате образуются текучие пасты с высокой концентрацией полимера и стабильной вязкостью при хранении. Стабильность вязкости обусловлена ограниченным набуханием полимера. Последнее зависит от молекулярной массы поливинилхлорида, размера и формы частиц, а также структуры их поверхности.

Оптимальный размер частиц полимера пока не установлен, однако отмечено, что некоторая полидисперсность обусловливает возможность получения более концентрированных дисперсий. Предпочтительной формой частиц является шаровидная, поскольку в этом случае обеспечивается ограниченное набухание полимера в пластификаторе. Этому также способствует остаточный слой эмульгатора на поверхности частиц.

Поскольку пластификаторы являются дисперсионной средой, они должны обладать рядом специфических свойств. При обычной температуре они должны быть ограниченно растворимы для обеспечения стабильности пластизоля при хранении, а при нагревании (в процессе формирования покрытия) пластификаторы должны растворять полимер. Поэтому часто используют смесь пластификаторов с разной растворяющей способностью. Варьируя их соотношения, можно создать пластифицирующую систему, обеспечивающую стабильность вязкости дисперсии при хранении.

Наряду с гомополимером в состав органодисперсий часто вводят и сополимеры винилхлорида с винилацетатом, а также с эфирами, амидами и нитрилами ненасыщенных карбоновых кислот.

Образование покрытия из органодисперсий происходит при нагревании. Вначале из-за увеличения растворимости полимера в пластификаторе вязкость дисперсии в покрытии снижается, а затем при температуре выше 50 °С начинает возрастать вплоть до образования нетекучей массы. Окончательное формирование покрытия происходит при 170—240 °С.

Органодисперсии можно применять для различных покрытий по металлу, в производстве печатных красок, клеев, герметиков, строительных красок.

Наиболее распространенными методами нанесения пластизолей являются пневматическое и электростатическое распыление, метод струйного облива с последующей выдержкой в парах растворителя, валковый метод и электрофорез.

2.9.2. Хлорированный поливинилхлорид (перхлорвинил)

При хлорировании винилхлорида атомы водорода способны замещаться на атомы хлора до его содержания в полимере 72% (масс.).

В зависимости от условий процесса могут хлорироваться преимущественно группы $-CH_2-$, а иногда и группы $\underset{\underset{\displaystyle Cl}{|}}{-CH-}$.

Таким образом, строение молекулы перхлорвинила можно представить следующим образом:

$$\cdots-CH_2-\underset{\underset{\displaystyle Cl}{|}}{CH}-\underset{\underset{\displaystyle Cl}{|}}{CH}-\underset{\underset{\displaystyle Cl}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{\displaystyle Cl}{|}}{CH}-CH_2-\overset{\overset{\displaystyle Cl}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle Cl}{|}}{C}}-\cdots$$

Молекулярная масса перхлорвинила в зависимости от условий хлорирования колеблется от 31 000 до 57 000. Соответственно различают перхлорвинил *низковязкий* и *средневязкий*.

Растворимость и другие свойства перхлорвинила зависят от молекулярной массы и степени хлорирования. Нарушение регулярности структуры макромолекул поливинилхлорида при введении дополнительных атомов хлора приводит к ослаблению сил межмолекулярного взаимодействия, что способствует увеличению растворимости хлорированного полимера. Так, хлорированный поливинилхлорид легко растворяется в сложных эфирах и кетонах.

По внешнему виду хлорированный поливинилхлорид представляет собой белый или бледно-желтый порошок аморфной структуры. В лакокрасочной промышленности обычно используют хлорированный поливинилхлорид с молекулярной массой от 30 000 до 80 000 и содержанием хлора около 65%. При увеличении степени хлорирования сверх 65% растворимость полимера резко снижается.

Для увеличения эластичности хлорированный поливинилхлорид, как и поливинилхлорид, пластифицируют, а для получения химически стойких покрытий используют пластификаторы неомыляемого типа, например хлорированный дифенил (совол), хлорпарафины.

Лакокрасочные материалы на основе хлорированного поливинилхлорида в течение 2—3 ч при комнатной температуре образуют обратимые покрытия, однако вследствие медленного удаления остаточного растворителя из слоя покрытия окончательное его отверждение происходит через 5—7 сут. Ускорение процесса формирования покрытия достигается нагреванием его до температуры около 60 °С. При более высоких температурах,

а также под действием света ускоряются процессы деструкции полимера. Поэтому для их стабилизации используют те же вещества, что и для поливинилхлорида.

Для повышения адгезии, блеска и термостойкости покрытий перхлорвинил комбинируют с другими пленкообразователями: алкидами, полиуретанами, эпоксидными олигомерами.

Покрытия на основе хлорированного поливинилхлорида в умеренном и тропическом климате стойки к действию низких температур, кислот, щелочей, бензина, минеральных масел. Перхлорвинил обладает самогасящим свойством; он непроницаем для кислорода.

Лакокрасочные материалы на основе хлорированного поливинилхлорида применяются для получения атмосферостойких и химически стойких покрытий по металлу, дереву и бетону. Они используются для окраски портовых сооружений, оборудования химических и других производств, железнодорожных вагонов, цистерн, дорожных машин, судов и строительных конструкций. Особенно целесообразно его использовать в тех случаях, когда надо снизить прочность смерзания конструкций с грунтами и предотвратить вспучивание фундаментов.

Благодаря высокой механической прочности и теплостойкости перхлорвинил является важным сырьем для производства пластмасс (наиболее перспективная область его применения — изготовление труб для транспортирования горячей и холодной воды в водопроводах и системах центрального отопления).

2.9.3. Хлорсульфированный полиэтилен

При одновременном воздействии на полиэтилен хлора и диоксида серы образуется эластомер следующего строения:

$$\left[-(-CH_2-CH_2-CH_2-\underset{\underset{\displaystyle Cl}{|}}{CH}-CH_2-CH_2-)_{12}-\underset{\underset{\displaystyle SO_2Cl}{|}}{CH}-CH_2-\right]_n$$

Практическое применение имеет полимер с молекулярной массой около 20 000, содержащий 1,3—1,7% серы и 26—29% хлора. Хлорсульфированный полиэтилен хорошо растворяется в ароматических и хлорированных углеводородах, набухает в кетонах и эфирах.

При нагревании хлорсульфированного полиэтилена (ХСПЭ) до 150—180 °С происходит выделение диоксида серы и хлора, а при температурах выше 180 °С происходит разрыв полимерных цепей. Происходящие при нагревании химические изменения сопровождаются реакциями деструкции и сшивания. Так, при 150 °С растворимость полимера быстро снижается. Умень-

шение растворимости ХСПЭ наблюдается даже при длительном хранении при комнатной температуре.

Хлорсульфированный полиэтилен образует термопластичные мягкие покрытия, поэтому в производстве лакокрасочных материалов для получения необратимых покрытий к полимеру добавляют отвердители: оксиды металлов, соли слабых кислот, органические кислоты, диамины. Поперечные связи образуются преимущественно по месту хлорсульфированных групп. Полимер, отвержденный диамином, имеет следующую структуру:

```
      · - CH2  O                         O   CH2 - ···
          |    ||                        ||   |
          CH - S - NH - R - NH - S - CH
          |    ||                        ||   |
          CH2  O                         O   CH2
          |                                   |
··· - ClHC                                   CHCl - ··· .
```

Наиболее сильный эффект достигается при использовании алифатических и ароматических ди- и полиаминов. При использовании алифатических аминов раствор ХСПЭ желатинизируется при 25 °С менее чем за 1 мин, а в присутствии ароматических соединений сшивка ХСПЭ происходит только при нагревании в течение нескольких часов.

Лаки и эмали на основе ХСПЭ могут быть однокомпонентными и двухкомпонентными. В однокомпонентных составах роль отвердителя играет пигмент. Такие материалы обладают высокой стабильностью, но образуют покрытия менее химически стойкие по сравнению с покрытиями, полученными с использованием двухкомпонентных составов.

Однокомпонентные составы благодаря низкой стоимости, хорошей адгезии к бетону и стали, повышенными эластичностью и химической стойкостью (по сравнению с другими полимерами) используют для защиты бетонных и стальных конструкций, тканей, резин от воздействия газообразных агрессивных сред, паров воды и др.

Двухкомпонентные составы в основном используют для получения покрытий по бетону, стали, тканям, резине, подвергающихся воздействию жидких или газообразных агрессивных сред, высоких температур, механических нагрузок и т. д. В отечественной промышленности лакокрасочные составы на основе ХСПЭ применяют для покрытия резин вместо недолговечных масляных лаков.

В настоящее время разработано много двухкомпонентных составов, в которых в качестве отвердителей используют ароматические диамины, продукты их конденсации с глицидиловыми эфирами и эпоксидными смолами, полиизоцианаты, олигомерные полиамиды, фенолоформальдегидные олигомеры, по-

лиорганосилазаны и др. Обычно такие материалы выпускают в виде двух компонентов: раствор ХСПЭ в смеси с пигментами, наполнителя и другими ингредиентами и раствор отвердителя в полярном растворителе.

Хлорсульфированный полиэтилен хорошо совмещается со многими синтетическими полимерами и олигомерами, придавая покрытиям на их основе эластичность и повышенную прочность к удару.

2.9.4. Хлорированный каучук

При хлорировании натурального или синтетического каучука образуются полимеры, на основе которых можно получать термопластичные покрытия с высокой химической стойкостью.

В лакокрасочной промышленности обычно используют хлорированный полиизопреновый каучук.

В процессе хлорирования растворов каучука в тетрахлориде углерода протекают следующие реакции (звездочками отмечены замещенные атомы):

замещение атомов водорода α-метиленовых групп:

```
··· - CH2 - C = CH - CH2 - ··· --Cl2--> ··· - CH - C = CH - CH2 - ···
            |                 -HCl             |    |
            CH3                                Cl*  CH3
```

образование внутримолекулярных циклов:

```
             HC - CH2
            //      \
   H3C - C           CHCl
            \       /
       ··· - C - C - CH2 - CH2 - ···
             |   |
             Cl  CH3
```

присоединение атомов хлора по двойной связи в циклах и замещение атомов водорода в α-метиленовой группе:

```
              Cl*   Cl*
              |     |
       Cl*    HC  - CH
          \  /         \
           C            CHCl
          / \          /
      H3C    \        /
       ··· - C - C - CH2 - CH2 - ···
             |   |
             Cl  CH3
```

замещение атомов водорода в метиленовых группах, соединяющих циклы цепей:

```
            Cl   Cl
            |    |
           HC — CH
   Cl     /        \
      \  C          CHCl
        / \        /
   H3C     C - C - CH - CH - ···
           |   |    |    |
           Cl  CH3  Cl*  Cl*
```

Конечный продукт содержит 65% хлора. При хлорировании в среде бензола циклы не образуются.

По внешнему виду хлоркаучук представляет собой белый порошок с плотностью 1600 кг/м^3. При нагревании хлоркаучук хорошо растворяется в сложных эфирах, кетонах, ароматических растворителях и совмещается со многими пленкообразующими веществами. Поскольку хлоркаучуки образуют малоэластичные покрытия, их обычно пластифицируют хлорпарафинами и фталатами. При добавлении синтетических полимеров (алкидных, фенолоформальдегидных, акриловых и др.) увеличивается содержание нелетучих веществ в материале, повышаются адгезия и светостойкость покрытия.

Хлоркаучук, как и большинство высокохлорированных полимеров, в отсутствие стабилизатора склонен к гелеобразованию вследствие возникновения поперечных связей, происходящего в результате дегидрохлорирования. Металлическое железо и алюминий в размельченном состоянии или в виде хлоридов интенсифицируют гелеобразование. Наиболее трудно избавиться от включений железа, попадающих в смесь при размоле хлоркаучука, при диспергировании пигментов. Поэтому выбор оборудования для производства лакокрасочного материала на основе хлоркаучука необходимо производить особенно тщательно. Упаковка готового продукта в банки, поврежденные коррозией, также может стать причиной гелеобразования.

Хлоркаучуки используют для получения защитных и декоративных покрытий по бетону, штукатурке, кирпичу, для антикоррозионной защиты стальных конструкций и приборов, для окраски подводной части судов и бассейнов.

2.9.5. Фторсодержащие полимеры

Фторсодержащие полимеры представляют собой продукты полимеризации и сополимеризации фторсодержащих олефинов или фторхлоролефинов. Свойства фторполимеров во многом обусловлены повышенной прочностью связи С—F. Атомы фтора экранируют в макромолекулах связи С—С, что обусловливает значительное повышение стойкости фторполимеров к деструкции.

Фторполимеры получают свободнорадикальной полимеризацией газообразных низкокипящих мономеров (тетрафторэтилена, гексафторпропилена, трифторхлорэтилена, дифторхлорэтилена, винилхлорида, винилиденхлорида и т. д.) при повышенном давлении в автоклавах. Процесс полимеризации обычно проводят в присутствии воды, поглощающей и отводящей тепло реакции. Отечественной промышленностью фторполимеры выпускаются под общим названием *фторлон*.

При использовании для синтеза только фторсодержащих мономеров получают нерастворимые фторполимеры. Введение в полимерные молекулы звеньев фторхлормономеров и мономеров других типов дает возможность получать полимеры, растворимые в органических растворителях.

Фторполимеры относятся к кристаллическим полимерам, степень упорядоченности структуры которых в покрытии можно регулировать, создавая определенные условия формирования покрытий. Они характеризуются высокой стойкостью к воздействию концентрированных растворов сильных кислот, оснований и окислителей; высокими термостойкостью, гидрофобностью, атмосферостойкостью, электроизоляционными характеристиками; достаточно хорошей механической прочностью в большом диапазоне отрицательных и положительных температур. Кроме того, политетрафторэтилен имеет хорошие диэлектрические и антифрикционные характеристики. Химическая инертность фторполимеров обусловливает их низкую адгезионную способность, а физиологическая инертность — нетоксичность вплоть до температуры 200 °С. Однако при более высоких температурах фторполимеры подвержены деструкции с выделением газообразных токсичных продуктов, практически не имеющих запаха, вдыхание которых может вызвать отравление и легочные заболевания.

Большой интерес представляют лакокрасочные материалы на основе модифицированных фторолефинов, отверждаемых химическим путем (термореактивных). Такие фторполимеры представляют собой сополимеры фторолефинов с виниловыми эфирами, при частичном омылении которых освобождаются гидроксильные группы. В качестве отвердителя можно использовать меламиноформальдегидные смолы, ангидриды карбоновых кислот, полиизоцианаты и др.

Благодаря ценному комплексу свойств фторполимеры применяют для окраски оборудования, эксплуатирующегося в агрессивных средах; солнечных батарей; электротехнических изделий и подводных трубопроводов; кухонной посуды и т. д. Одна из традиционных областей применения политетрафторэтилена — это «сухие» смазочные покрытия для трущихся деталей различных механизмов.

2.10. АКРИЛОВЫЕ ПОЛИМЕРЫ И СОПОЛИМЕРЫ

Акриловые лакокрасочные материалы обладают рядом ценных свойств, в том числе атмосферо- и светостойкостью, устойчивостью к воздействию воды и щелочей. Они прекрасно сохраняют глянец и отличаются повышенной стойкостью к старению и долговечностью (срок службы покрытия 8—10 лет).

Благодаря хорошим эксплуатационным характеристикам акриловые лакокрасочные материалы находят широкое применение в самых различных отраслях промышленности: для окраски автомобилей, подвижного рельсового состава, электрооборудования, строительных конструкций, в полиграфии и др.

2.10.1. Исходные вещества для получения акриловых полимеров и сополимеров

К этому типу пленкообразующих веществ относятся полимеры и сополимеры акриловой и метакриловой кислот и их производных: эфиров, амидов, нитрилов и др. В табл. 2.6 приведены свойства наиболее часто применяемых акриловых и метакриловых мономеров. В качестве сомономеров применяют также эфиры акриловой и метакриловой кислот, в алкильных заместителях которых содержатся различные функциональные группы, например, моноакриловый эфир этиленгликоля:

$$CH_2=CH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-CH_2-CH_2-OH$$

или глицидиловый эфир метакриловой кислоты:

$$CH_2=\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-CH_2-\underbrace{CH-CH_2}_{\diagdown O \diagup}$$

Для получения сополимеров часто используют и мономеры других типов: стирол $CH_2=CH-C_6H_5$; винилбутиловый эфир $CH_2=CH-O-C_4H_9$ и др.

Свойства полимеров и сополимеров определяются типом и содержанием сомономеров в полимере. Так, акриловые производные придают покрытию эластичность (удлинение алкильного радикала способствует увеличению эластичности), а производные метакриловой кислоты — твердость.

Таблица 2.6. *Свойства акриловых и метакриловых мономеров*

Мономер	Химическая формула	Молекулярная масса	Плотность, кг/м³	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Растворимость, г/100 г H_2O	Способ получения
Акриловая кислота	$CH_2=CHCOOH$	72,06	1060	13	141	Неограниченно растворяется	Окисление пропилена, гидролиз этиленциангидрина
Метилакрилат	$CH_2=CHCOOCH_3$	86,09	960	—	80	Трудно растворяется	Этерификация акриловой кислоты спиртами
Этилакрилат	$CH_2=CHCOOC_2H_5$	100,12	920	—	99	То же	То же
Бутилакрилат	$CH_2=CHCOOC_4H_9$	128,17	910	—	147	Не растворяется	»
Метакриловая кислота	$CH_2=C(CH_3)COOH$	86,09	1010	16	163	Растворяется	Взаимодействие ацетона и циановодородной кислоты; окисление изобутилена
Метилметакрилат	$CH_2=C(CH_3)COOCH_3$	100,12	940	—50	100	Трудно растворяется	Гидролиз ацетоциангидрина с последующей этерификацией спиртом
Этилметакрилат	$CH_2=C(CH_3)COOC_2H_5$	114,15	910	—	117	То же	То же
Бутилметакрилат	$CH_2=C(CH_3)COOC_4H_9$	142,20	890	—	163	Не растворяется	»
Акрилонитрил	$CH_2=CHCN$	53,06	800	—83	79	Растворяется	Синтез из ацетилена и синильной кислоты или из оксида этилена и циановодородной кислоты
Акриламид	$CH_2=CHCONH_2$	71,08	—	85	215	Легко растворяется	Гидролиз акрилонитрила

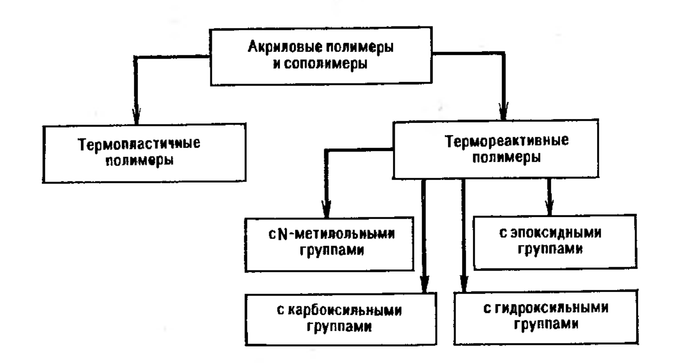


Рис. 2.18. Классификация полиакриловых полимеров

Применение акриловой и метакриловой кислот способствует увеличению адгезии. Для придания покрытию жесткости в исходную смесь мономеров добавляют стирол, а для увеличения эластичности — винилбутиловый эфир. Таким образом, путем варьирования состава исходной мономерной смеси можно получить значительное число пленкообразователей с комплексом разнообразных свойств.

Акриловые полимеры и сополимеры можно классифицировать на две большие группы по способности образовывать обратимые или необратимые покрытия (рис. 2.18).

2.10.2. Термопластичные полимеры и сополимеры

Термопластичные полимеры и сополимеры обычно получают полимеризацией мономеров, не содержащих иных функциональных групп. Например, сополимеры метилметакрилата с метил- и бутилакрилатом получают по схеме:

$$CH_2=\underset{COOCH_3}{\overset{CH_3}{C}} + CH_2=\underset{COOCH_3}{CH} + CH_2=\underset{COOC_4H_9}{CH} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \cdots-CH_2-\underset{COOCH_3}{\overset{CH_3}{C}}-CH_2-\underset{COOCH_3}{CH}-CH_2-\underset{COOC_4H_9}{CH}-CH_2-\underset{COOCH_3}{\overset{CH_3}{C}}-CH_2-\underset{COOC_4H_9}{CH}-\cdots$$

При введении в молекулу полимера акриламида повышается твердость покрытия, однако возрастает вязкость самого полимера, что обусловливает снижение содержания нелетучих веществ в лакокрасочном материале. Акрилонитрил способст-

вует увеличению масло- и бензостойкости покрытий, но при этом ухудшается растворимость полимера.

Термопластичные акриловые полимеры растворяются при обычной температуре в кислотах, ацетатах, ароматических углеводородах, хорошо совмещаются с меламиноформальдегидными олигомерами, хлорированным поливинилхлоридом, низковязкими эпоксидными олигомерами и др.

Лакокрасочные материалы на основе термопластичных акриловых полимеров отверждаются при обычной температуре в течение 1—4 ч. Покрытия обладают хорошей адгезией к металлам, высокими твердостью, бензо- и светостойкостью, эластичностью, непроницаемостью и химической стойкостью. Акриловые лакокрасочные материалы применяют для окраски оборудования, приборов, строительных конструкций, а также для получения покрытий с высоким коэффициентом отражения и токопроводящих красок.

2.10.3. Термореактивные полимеры и сополимеры

Для получения термореактивных акриловых полимеров в боковые цепи вводят реакционноспособные функциональные группы, способные взаимодействовать при нагревании между собой и с функциональными группами других полимеров. Так, введение метилольных групп в боковую цепь может быть осуществлено обработкой формальдегидом сополимера акриламида с этилакрилатом:

$$\cdots-\left[-\underset{\underset{NH_2}{|}}{\underset{C=O}{\underset{|}{CH}}}-CH_2-\right]_n-\left[-\underset{\underset{OC_2H_5}{|}}{\underset{C=O}{\underset{|}{CH}}}-CH_2-\right]_m-\cdots + nCH_2O \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \cdots-\left[-\underset{\underset{NHCH_2OH}{|}}{\underset{C=O}{\underset{|}{CH}}}-CH_2-\right]_n-\left[-\underset{\underset{OC_2H_5}{|}}{\underset{C=O}{\underset{|}{CH}}}-CH_2-\right]_m-\cdots$$

Такой модифицированный формальдегидом сополимер может образовывать сетчатую структуру в покрытии при нагревании подобно карбамидоформальдегидным олигомерам. Достаточная плотность сетчатой структуры в отверждаемом покрытии достигается при содержании в сополимере 3—25% звеньев акриламида. Для снижения температуры отверждения в лак добавляют 2% кислого катализатора.

Приведенный термореактивный сополимер относится к группе так называемых «самосшивающихся», в состав которых входят мономерные звенья, содержащие взаимно реагирующие функциональные группы (в данном примере N-метилольные).

При наличии в сополимере метилольных групп создается возможность совмещать его с карбоксилсодержащими алкидными, карбамидо-, меламино- и фенолоформальдегидными, а также с эпоксидными олигомерами. Образование необратимого покрытия происходит в результате взаимодействия функциональных групп перечисленных олигомеров с метилольными группами сополимера.

При сополимеризации глицидилакрилата или глицидилметакрилата с другими сомономерами образуются сополимеры, содержащие в боковой цепи эпоксидную группу. Такие сополимеры отверждаются обычными отвердителями эпоксидных смол.

Гидроксилсодержащие сополимеры могут быть легко получены путем использования в качестве сомономера сложного моноэфира гликоля и акриловой или метакриловой кислоты. Для отверждения в этом случае можно использовать полиизоцианаты, карбамидо- и меламиноформальдегидные олигомеры.

Карбоксилсодержащие сополимеры получают введением в их молекулу звеньев акриловой или метакриловой кислот (или других ненасыщенных карбоновых кислот). Их можно отверждать олигомерами, содержащими эпоксидные группы, а также карбамидо- и меламиноформальдегидными олигомерами.

Алкидно-акриловые полимеры отверждаются в результате аутоокислительной полимеризации по двойным связям кислотных остатков жирных кислот. Покрытия на основе алкидно-акриловых полимеров отличаются высокими стойкостью к атмосферным воздействиям и механической прочностью.

Создание термореактивных акриловых полимеров способствовало получению лакокрасочных композиций с повышенным содержанием нелетучих веществ (до 65%), образующих декоративные покрытия с высокими химической и термической стойкостью (до 260 °С).

Термореактивные полиакрилаты образуют покрытия с высокими механическими свойствами, сохраняющимися в условиях повышенных температур. Хороший декоративный вид покрытий на основе полиакрилатов в сочетании с высокими водо- и атмосферостойкостью обусловил их широкое применение.

Следует отметить, что присутствие в молекуле полимера мономерных звеньев с различными функциональными группами обусловливает ряд специфических свойств покрытий. Так, полимеры с метилольными группами отличаются высокими адгезией к различным металлам и грунтовкам и водостойкостью. Наличие эпоксидных групп в боковой цепи обусловливают исключительные антикоррозионные свойства.

Полиакриловые полимеры и сополимеры применяются в производстве традиционных лакокрасочных материалов, растворяемых в органических растворителях, а также используются для изготовления водоэмульсионных, водоразбавляемых и порошковых красок.

2.10.4. Способы получения акриловых полимеров и сополимеров

Полимеризацию акриловых мономеров осуществляют различными способами. Для изготовления лаков наиболее пригоден лаковый метод, для получения латексов применяют метод эмульсионной полимеризации.

При эмульсионной полимеризации акриловых мономеров инициаторами служат растворимые в воде пероксиды (аммония, водорода и др.).

В реактор подают дистиллированную воду и мономер в соотношении около 1 : 3, эмульгатор (около 3% от массы мономера) и инициатор (около 0,5%). В качестве эмульгатора применяют соли жирных высокомолекулярных кислот (например, олеиновой), соли органических сульфокислот и другие поверхностно-активные вещества. Реакцию проводят в нейтральной или слабокислой среде. Процесс полимеризации при 60—90 °С завершается за 2—4 ч. Окончание процесса определяют по содержанию остаточного мономера в полимере, которое не должно превышать 1—2%.

Получаемый латекс может служить полуфабрикатом для производства клеев, водоэмульсионных красок и других композиций. В том случае, когда необходимо выделить полимер из эмульсии, к латексу добавляют серную кислоту и отгоняют воду. При этом эмульсия разрушается, и полимер выпадает в осадок в виде дисперсного порошка. Осажденный полимер отфильтровывают и промывают от эмульгатора водой или спиртом и сушат при 40—70 °С.

При лаковой полимеризации акриловых мономеров в качестве растворителей применяют бензол, изопропилбензол, хлорбензол, толуол, циклогексанон и др. Инициаторами служат органические пероксиды и динитрил азо-бис(изомасляной) кислоты. Процесс полимеризации ведут при температурах около 70 °С. Окончание полимеризации устанавливается по содержанию мономера в полимере, которое не должно превышать 2%. В том случае, когда процесс получения полимера проводится в среде растворителя, не растворяющего полимер, последний выпадает в осадок в виде тонкого порошка, подвергаемого затем очистке и сушке.

2.11. ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА

К группе полимеров на основе поливинилацетата относятся поливинилацетат и его сополимеры, поливиниловый спирт и поливинилацетали.

Полимеры этой группы обладают рядом ценных свойств, что определяет их широкое применение в разных отраслях промышленности. Работы в области промышленного синтеза винилацетата и полимеров на его основе в нашей стране относятся к 30-м годам текущего столетия.

2.11.1. Поливинилацетат

Поливинилацетат получают полимеризацией винилацетата ($CH_2{=}CHOCOCH_3$), который является бесцветной прозрачной жидкостью с температурой кипения 73 °С и плотностью 934 кг/м^3. Он легко растворяется в ароматических углеводородах, спирте и ацетатах; плохо растворим в воде. В присутствии воды при воздействии минеральных кислот и щелочей происходит гидролиз винилацетата:

$$\underset{\displaystyle OCOCH_3}{CH_2{=}CH} + H_2O \rightarrow CH_3-\underset{\displaystyle \overset{\|}{O}}{C}-OH + CH_3COOH$$

Чистый винилацетат полимеризуется при комнатной температуре под действием ультрафиолетовых лучей или в присутствии пероксидов. На воздухе он гидролизуется и окисляется с образованием пероксидов. Хранят винилацетат в алюминиевых бочках с добавлением ингибиторов (дифениламина, ацетата триэтилбензиламмония).

В промышленности винилацетат получают из ацетилена и уксусной кислоты, ацетальдегида и уксусного ангидрида или из этилена и уксусной кислоты.

Благодаря несимметричному строению молекулы поливинилацетата он легко полимеризуется по радикальному механизму с выделением большого количества тепла (89 кДж/моль).

Рост цепи может происходить путем присоединения «голова к хвосту» и «голова к голове». Содержание звеньев второго типа уменьшается с понижением температуры полимеризации [обычно оно составляет 1,0—2,5% (мол.)].

Особенностью реакции полимеризации винилацетата является склонность его полимеров к реакции передачи цепи, что приводит не только к получению полимеров с невысокой молекулярной массой, но и к разветвлению молекул. Передача цепи на мономер происходит в результате отрыва атома водорода от ацетатной группы винилацетата.

$$\cdots-CH_2-\underset{\displaystyle OCOCH_3}{CH}-CH_2-\underset{\displaystyle OCOCH_3}{\dot{C}H} + CH_2{=}\underset{\displaystyle \underset{\displaystyle H}{OCOCH_2}}{CH} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \cdots-CH_2-\underset{\displaystyle OCOCH_3}{CH}-CH_2-\underset{\displaystyle OCOCH_3}{\dot{C}H_2} + CH_2{=}\underset{\displaystyle OCO\dot{C}H_2}{CH}$$

Образовавшийся мономерный свободный радикал может в дальнейшем превратиться в разветвленный полимер.

В настоящее время в промышленности используются следующие методы полимеризации винилацетата: в растворе, суспензии и эмульсии.

Полимеризация в растворе (лаковая полимеризация) применяется в основном в производстве поливинилового спирта и поливинилацеталей.

При полимеризации винилацетата в эмульсии образуются водные поливинилацетатные дисперсии (латексы), которые являются основой вододисперсионных красок. Выделенный из эмульсии или суспензии поливинилацетат представляет собой аморфный, бесцветный, термопластичный порошок без запаха и вкуса.

Молекулярная масса полимера может изменяться от 10 000 до 2 000 000 в зависимости от условий получения. Например, при суспензионной полимеризации образуются полимеры с более высокой молекулярной массой.

Поливинилацетат хорошо растворяется в хлорированных углеводородах, сложных эфирах, кетонах, уксусной кислоте, ароматических углеводородах, этаноле и метаноле.

Растворяющая способность растворителей убывает в ряду: ацетон > метанол > этилацетат > бензол > метиленхлорид > > циклогексанон > хлороформ.

Поливинилацетат совмещается с пластификаторами (фталатами, фосфатами и т. п.), с нитратом целлюлозы и некоторыми фенолоформальдегидными олигомерами. Поливинилацетат не совмещается с растительными маслами, с карбамидо- и меламиноформальдегидными олигомерами, а также с большинством алкидных олигомеров.

В качестве пленкообразующего вещества поливинилацетат применяют в основном в производстве водоэмульсионных красок для окраски изделий из древесины, бетона, оштукатуренных стен.

Покрытия на основе поливинилацетата бесцветны и прозрачны, обладают хорошими глянцем и адгезией к различным подложкам. Покрытия устойчивы к истиранию, к воздействию света, однако не стойки к воздействию концентрированных растворов кислот и щелочей, а также к нагреванию до температур, превышающих 65 °С.

Благодаря хорошим адгезионным свойствам поливинилацетатные эмульсии широко применяют в производстве клеев. Кроме того, поливинилацетат используют для получения поливинилового спирта.

В последнее время гомополимеры стали заменять сополимерами винилацетата, что позволяет избавиться от основного недостатка поливинилацетатных покрытий — старения вследствие миграции и улетучивания низкомолекулярного пластификатора.

2.11.2. Поливиниловый спирт

Поливиниловый спирт получают гидролизом винилацетата. Мономер — виниловый спирт — неустойчивое соединение и в момент образования изомеризуется в ацетальдегид или оксид этилена:

$$CH_2=CH(OH) \rightarrow CH_3-CH=O \quad \text{или} \quad H_2C\text{—}CH_2 \text{ (цикл через O)}$$

Поливинилацетат омыляется водными растворами кислот и щелочей, подвергается алкоголизу в присутствии кислот с образованием поливинилового спирта:

$$\left[-CH_2-\underset{OCOCH_3}{\underset{|}{CH}}-\right]_n \xrightarrow[-CH_3COOH]{H_2O} \left[-CH_2-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-\right]_n$$

При гидролизе поливинилацетата можно регулировать содержание неомыленных ацетатных групп с целью получения полимеров с заданными свойствами.

В промышленности используются методы щелочного и кислотного алкоголиза и гидролиза. Наиболее экономичным и регулируемым способом является щелочной алкоголиз.

Поливиниловый спирт растворим в феноле, карбамиде, в этилен-, диэтилен- и триэтиленгликоле, глицерине и др. В воде он растворяется лишь при нагревании. При содержании неомыленных ацетатных групп 11—13% (мол.) он растворяется при комнатной температуре.

По внешнему виду представляет собой кристаллическое вещество. Из водных растворов поливинилового спирта образуются прозрачные бесцветные твердые покрытия.

На основе поливинилового спирта можно получать необратимые покрытия. Для этого к нему добавляют бихромат аммония, и при облучении УФ-лучами такого покрытия происходит окисление поливинилового спирта с образованием функциональных групп, по которым протекает сшивание линейных молекул полимера.

Поливиниловый спирт и его производные являются перспективными материалами для использования их в медицине: например, для изготовления стекловидного тела глаз, роговицы, заменителя человеческой ткани и т. д.

В полиграфической промышленности используют поливиниловый спирт при фотомеханическом печатании, при изготовлении цинковых клише, а в электронной промышленности — для изготовления печатных плат.

2.11.3. Поливинилацетали

Ацетали поливинилового спирта впервые были синтезированы в 1927 г. Промышленное производство поливинилацеталей было начато в 1932 г. Особым преимуществом промышленного применения ацеталей поливинилового спирта является возможность обширного и целенаправленного варьирования их свойств.

Поливинилацетали представляют собой продукты конденсации поливинилового спирта с альдегидами (формальдегидом, ацетальдегидом, масляным альдегидом или их смесями). Содержащиеся в поливиниловом спирте остаточные ацетатные группы входят в состав молекул поливинилацеталей. В общем виде молекулу поливинилацеталя можно представить следующим образом:

$$\cdots-CH_2-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2-HC\overset{CH_2}{\frown}CH(-O-RCH-O-)-CH_2-\underset{OCOCH_3}{\underset{|}{CH}}-\cdots,$$

где RCH< — остаток альдегида.

Путем изменения соотношения функциональных групп на основе только одного вида альдегида возможно получение продуктов с разнообразным комплексом свойств. Так, неацеталированные гидроксильные группы обусловливают повышенную адгезию. С увеличением степени ацеталирования уменьшаются прочность при разрыве, температура размягчения, твердость, но возрастают водостойкость, эластичность и улучшаются диэлектрические свойства.

Ацетали с высокой степенью ацеталирования растворимы в ароматических углеводородах и других слабополярных растворителях. С уменьшением степени ацеталирования повышается растворимость в смесях спиртов с ароматическими углеводородами. Поливинилацетали представляют собой твердые бесцветные термопластичные полимеры. Наличие в молекулах поливинилацеталей остаточных гидроксильных групп дает возможность получать на их основе и термореактивные материалы в сочетании с различными фенолоформальдегидными олигомерами, эпоксидами, изоцианатами, а также и с карбамидо- и меламиноформальдегидными олигомерами.

При нагревании выше 150 °С происходит разложение ацеталей, причем особенно быстро в присутствии кислорода воздуха. При этом могут образовываться системы двойных сопряженных связей в основной цепи, что вызывает окрашивание полимера.

В настоящее время синтез поливинилацеталей осуществляется двумя способами: непосредственно из поливинилацетата и из поливинилового спирта.

При использовании поливинилацетата в качестве исходного продукта процессы гидролиза и ацеталирования осуществляют в одной операции. Поскольку скорость ацеталирования выше скорости гидролиза, при одновременном проведении этих процессов поливиниловый спирт в свободном состоянии практически не находится. Процесс можно прервать на любой стадии, широко варьируя соотношение функциональных групп в продукте.

Получение поливинилацеталей из поливинилацетата можно проводить в среде органических растворителей и в эмульсии.

Получение поливинилацеталей из поливинилового спирта позволяет более точно регулировать содержание функциональных групп в цепи полимера и получать продукты, практически не имеющие ацетатных групп.

Наиболее широко в промышленности применяются поливинилформаль, поливинилэтилаль, поливинилформальэтилаль и поливинилбутираль.

Поливинилформаль получают конденсацией поливинилового спирта с формальдегидом:

$$\cdots-CH_2-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-\cdots \xrightarrow[-H_2O]{CH_2O}$$

$$\rightarrow \cdots-CH_2-HC\overset{CH_2}{\frown}CH-CH_2-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-\cdots \quad (\text{кольцо: } HC-O-CH_2-O-CH)$$

По внешнему виду поливинилформаль представляет собой белый порошок с плотностью 1240 кг/м³ и степенью ацеталирования 68—72%. Он растворяется в муравьиной и уксусной кислотах, диоксане, пиридине, фурфуроле и хлорированных углеводородах. На основе поливинилформаля в сочетании с резолами готовят электроизоляционные лаки.

Поливинилформаль применяется в кабельной промышленности для изоляции проводов. Изоляционные покрытия на его основе характеризуются высокими диэлектрическими и механическими свойствами, сохраняют высокую прочность при длительной эксплуатации при температурах до 105 °С. При введении в поливинилформалевые лаки полиизоцианатов, эпоксидов покрытиям придается достаточная стойкость к воздействию фреонов, что дает возможность использовать их при изоляции проводов холодильных устройств.

Поливинилэтилаль получают конденсацией поливинилового спирта с ацетальдегидом. Строение поливинилэтилаля можно представить формулой:

$$\cdots-CH_2-HC\overset{CH_2}{\frown}CH-CH_2-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-\cdots \quad (\text{кольцо: } HC-O-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-O-CH)$$

Поливинилэтилаль представляет собой порошок белого цвета с плотностью 1240 кг/м³, содержанием 80% ацетальных групп, 12—19% гидроксильных и до 3% ацетатных групп. Поливинилэтилаль хорошо растворяется в спиртах, сложных эфирах, кетонах, хлорированных углеводородах. По сравнению с поливинилформалем он обладает лучшей совместимостью с другими пленкообразующими веществами, например с нитратом целлюлозы и некоторыми алкидными и фенолоформальдегидными олигомерами. Находит применение в производстве различных лаков электроизоляционного назначения.

Поливинилформальэтилаль (винифлекс) получают конденсацией поливинилового спирта со смесью формальдегида и ацетальдегида. Строение поливинилформальэтилаля можно представить формулой:

$$\cdots-CH_2-HC\overset{CH_2}{\frown}CH-CH_2-HC\overset{CH_2}{\frown}CH-CH_2-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-\cdots \quad (\text{кольца: } HC-O-CH_2-O-CH;\ HC-O-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-O-CH)$$

Процесс ацеталирования включает две стадии: взаимодействие формальдегида с поливиниловым спиртом, а затем ацеталирование полученного поливинилформаля.

Поливинилформальэтилаль представляет собой белый или слегка желтоватый порошок плотностью 1100—1200 кг/м³, содержанием 42% звеньев поливинилформаля, 38% звеньев поливинилэтилаля, 17% поливинилового спирта и до 3% поливи-

нилацетата. Он хорошо растворим в целлозольве, дихлорэтане, в смесях растворителей (хлорбензола с этилцеллозольвом и трихлорбензола с изобутанолом). Поливинилформальэтилаль обладает хорошими электроизоляционными и антикоррозионными свойствами. Его используют совместно с резольным фенолоформальдегидным олигомером в производстве электроизоляционных лаков.

Поливинилбутираль (бутвар) получают конденсацией поливинилового спирта с масляным альдегидом в присутствии хлороводородной кислоты:

$$\cdots-CH_2-\underset{\textstyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\textstyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\textstyle OH}{\underset{|}{CH}}-\cdots \xrightarrow[-H_2O]{C_3H_7CHO}$$

$$\rightarrow \cdots-CH_2-HC\overset{\displaystyle CH_2}{\diagup\quad\diagdown}CH-CH_2-\underset{\textstyle OH}{\underset{|}{CH}}-\cdots$$

$$\text{(цикл: } HC-O-\underset{\textstyle C_3H_7}{\underset{|}{CH}}-O-CH\text{)}$$

Поливинилбутираль представляет собой порошок белого цвета плотностью 1120 кг/м³, содержанием 65—78% бутиральных, 2—3% ацетальных и 19—32% звеньев винилового спирта.

Хорошо растворяется в низших спиртах, диоксане, ацетатах, кетонах, целлозольвах и хлорированных углеводородах. Поливинилбутираль легко совмещается с феноло-, карбамидо- и меламиноформальдегидными олигомерами.

Покрытия на основе поливинилбутираля характеризуются высокой светостойкостью и отличной адгезией к различным материалам, что обусловило его широкое применение в производстве грунтовок и клеев.

На основе поливинилбутираля готовят лакокрасочные материалы для антикоррозионной защиты металла. Он является важным компонентом фосфатирующих грунтовок, широко применяемых в автомобильной и других отраслях промышленности. Может быть использован также как компонент порошковых красок.

Благодаря высоким оптическим свойствам (прозрачность, бесцветность и светостойкость), хорошей адгезионной способности к стеклу, морозостойкости, высокой механической прочности поливинилбутираль является пока незаменимым материалом при изготовлении безосколочных стекол (типа триплекс), применяемых в автомобиле- и самолетостроении.

2.12. СОПОЛИМЕРЫ СТИРОЛА

В лакокрасочной промышленности стирол используется для получения сополимеров с повышенной твердостью и высокими электроизоляционными характеристиками.

Стирол $C_6H_5-CH{=}CH_2$ представляет собой бесцветную жидкость с температурой кипения 145 °С и плотностью 906 кг/м³. Его получают дигидрированием этилбензола — продукта взаимодействия бензола и этилена — в присутствии трихлорида алюминия. В небольших количествах стирол содержится в продуктах пиролиза нефти и в каменноугольном дегте.

Стирол легко вступает в реакции полимеризации и сополимеризации, образуя продукты с ценными техническими свойствами.

Гомополимер стирола растворяется в ароматических и хлорированных углеводородах, сложных эфирах. Он обладает хорошими электроизоляционными свойствами. Существенным недостатком, препятствующим применению гомополимера, является низкая механическая прочность, быстрое старение при воздействии кислорода воздуха и невысокая термостойкость (около 80 °С). При сополимеризации с веществами, имеющими несколько двойных связей, можно получить сополимеры, образующие необратимые покрытия.

Стиролизованные масла получают при сополимеризации стирола с маслами, содержащими сопряженные двойные связи.

В том случае, когда в масле преобладают изолированные двойные связи, присоединение стирола происходит к α-метиленовой группе при температуре выше 100 °С.

Стиролизованные масла по сравнению с исходными маслами образуют покрытия с лучшими физико-механическими и электроизоляционными свойствами, однако отверждение покрытий при комнатной температуре проходит с трудом.

Стиролизованные алкиды получают при совместном нагревании стирола и модифицированного маслом алкида в присутствии инициатора.

Стирол присоединяется к жирнокислотным остаткам в макромолекулах алкида.

Сополимеризацию проводят в среде ксилола при интенсивном перемешивании и при температуре 130—140 °С. Окончание процесса сополимеризации устанавливается по вязкости и содержанию нелетучих веществ в реакционной массе. Непрореагировавший стирол отгоняют под вакуумом (80—96 кПа) при 100 °С. Одновременно со стиролом отгоняется ксилол, который может быть использован в последующих синтезах.

Алкидно-стирольные материалы образуют необратимые покрытия в естественных условиях при введении 3—5% сикка-

тива. Покрытия на основе этих материалов обладают хорошими адгезией к металлам, глянцем и высокой твердостью. Они стойки к воздействию минеральных масел, бензина, щелочи, солевых растворов; выдерживают нагревание до 80 °С и могут эксплуатироваться в условиях повышенной влажности. Недостатком алкидно-стирольных покрытий является склонность к пожелтению на солнечном свету.

Алкидно-стирольные материалы применяют для окраски станков, деталей автомобилей, приборов.

Сополимеры стирола с бутадиеном широко применяются в производстве водоэмульсионных красок. Продукт сополимеризации схематично можно представить формулой:

$$\left[-CH_2-\underset{\underset{CH=CH_2}{|}}{CH}-\right]_x-[-CH_2-CH=CH-CH_2-]_y-\left[-CH_2-\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH}-\right]_z$$

Сополимеры стирола с бутадиеном получают методом эмульсионной полимеризации в виде латексов. Наличие двойных связей в молекуле сополимера обусловливает образование необратимого покрытия за счет аутоокислительной полимеризации, ускоряющейся на свету. Однако в результате протекания химических реакций полимер может потемнеть, а покрытие растрескаться. Поэтому лакокрасочные материалы на основе этих сополимеров используются преимущественно для покрытий, эксплуатируемых внутри помещений. Для увеличения атмосферостойкости покрытий к сополимеру стирола и бутадиена добавляют алкилфенольные олигомеры.

2.13. КУМАРОНОИНДЕНОВЫЕ СМОЛЫ

Промышленное производство кумароноинденовых полимеров было начато еще в конце XIX века в связи с дефицитом природных смол. Благодаря ряду ценных свойств и развитой сырьевой базе кумароноинденовые смолы не утратили своего значения и в настоящее время, и производство их все возрастает.

Сырьем для производства кумароноинденовых смол служат ненасыщенные компоненты сырого бензола и каменноугольной смолы. Кумароноинденовые смолы по температуре размягчения подразделяют на мягкие (50—60 °С), средние (65—130 °С) и твердые (130—150 °С).

Получение. Кумароноинденовые смолы получают свободнорадикальной полимеризацией ненасыщенных компонентов сырого бензола и каменноугольной смолы. Первыми среди них

были выделены и изучены кумарон и инден, что и обусловило общее название смол:

O, $HC=CH$ — кумарон; H_2C, $HC=CH$ — инден

Кумарон представляет собой прозрачную бесцветную жидкость с температурой кипения 174 °С и плотностью 1080 кг/м^3. Он растворяется в органических растворителях, нерастворим в щелочах.

Инден представляет собой прозрачную бесцветную жидкость с температурой кипения 182 °С и плотностью 1006 кг/м^3. Он не растворяется в воде и растворяется в органических растворителях. Легко окисляется на воздухе и полимеризуется при комнатной температуре.

Наряду с кумароном и инденом в образовании полимера принимают участие и их гомологи, а также стирол и его гомологи. Установлено, что в состав коксохимических продуктов входят инден, кумарон, стирол, α-метилстирол, метилзамещенные индена и кумарона. Состав этих продуктов зависит от условий переработки каменного угля. Другие производные индена успешно используются для получения пластификаторов, смазочных масел, фармацевтических препаратов.

Свойства и применение. По химическому составу кумароноинденовые смолы представляют смесь сополимеров и гомополимеров индена, кумарона, стирола и их гомологов. Это олигомерные соединения с молекулярной массой 700—1500. В зависимости от используемого сырья и условий производства получают смолы с различными свойствами. Цвет кумароноинденовых смол может быть от лимонно-желтого до темно-коричневого. Они хорошо растворяются в бензоле, толуоле, скипидаре, ацетоне, сложных эфирах, в хлорированных углеводородах; плохо совмещаются при низких температурах с другими пленкообразующими веществами.

Кумароноинденовые полимеры образуют термопластичные покрытия с относительно высокой термостойкостью (примерно 300 °С). Однако при длительном нагревании выше температуры размягчения светлые покрытия заметно темнеют. Покрытия на основе кумароноинденовых полимеров водостойки и стойки к воздействию кислот и щелочей; обладают хорошими электроизоляционными свойствами.

Недостатком, ограничивающим их применение, является низкая свето- и атмосферостойкость. Установлено, что ослабле-

ние окраски и повышение светостойкости может быть достигнуто при более полном удалении из исходного сырья различных примесей, проведении полимеризации при низких температурах, полном удалении катализатора и побочных продуктов из готового полимера. Для снижения скорости окислительной деструкции к кумароноинденовым полимерам добавляют антиоксиданты (производные фенола, органические сульфиды и др.).

Кумароноинденовые смолы находят широкое применение благодаря их сравнительно невысокой стоимости. Масляно-смоляные композиции используются для защиты трубопроводов, подводной части судов. При добавлении кумароноинденовых смол к битумным лакам усиливается глянец, возрастают скорость отверждения и химическая стойкость покрытия. В сочетании с эпоксидными кумароноинденовые смолы успешно используются для получения коррозионностойких покрытий.

В лакокрасочной промышленности используется лишь около 14% производимых кумароноинденовых полимеров. Основными их потребителями являются резинотехническая промышленность и промышленность строительных материалов. На основе этих полимеров изготовляют плитки для полов, линолеум, клеящие составы, мастики и другие материалы.

2.14. НЕФТЕПОЛИМЕРНЫЕ СМОЛЫ

Нефтеполимерные смолы являются продуктами полимеризации различных фракций, выделенных из продуктов пиролиза жидкого и газообразного нефтяного сырья. Обычно сырье для получения нефтеполимерных смол содержит от 18 до 32% непредельных и от 50 до 80% ароматических углеводородов.

Нефтеполимерные смолы получают при температурах около 220 °С под давлением 0,3—0,6 МПа без применения катализаторов, а также в присутствии катализаторов ионной ($AlCl_3$, BF_3) или радикальной полимеризации при 60—80 °С.

В зависимости от исходного сырья и условий получения нефтеполимерные смолы могут быть вязкими, твердыми или каучукоподобными материалами с температурой размягчения от 50 до 150 °С, от светло-желтого до темно-коричневого цвета.

Обладают высокими кислото-, щелоче- и водостойкостью. Хорошо растворяются в бензоле, ксилоле, в высших спиртах (C_6 и более), но плохо растворимы в ароматических углеводородах.

Нефтеполимерные смолы используют для пропитки дерева, бетона и других пористых материалов для повышения их водостойкости. Их вводят в различные лакокрасочные композиции в качестве добавок, поскольку они хорошо совмещаются с различными синтетическими пленкообразующими веществами.

2.15. ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

2.15.1. Очистка сточных вод и газовых выбросов

В производстве синтетических полимеров образуются сточные воды и газовые выбросы, содержащие токсичные вещества. Поэтому перед сбросом сточных вод в водные бассейны и газовых выбросов в атмосферу их необходимо очищать от токсичных веществ.

Очистка сточных вод представляет собой сложный технологический процесс, для успешного проведения которого требуется специальное оборудование, что удорожает процесс. Одним из путей решения этой проблемы является уменьшение объема стоков.

Количество сточных вод, получаемых в производстве синтетических полимеров, зависит от вида изготовляемого продукта и особенностей технологии и аппаратурного оформления процесса. Состав стоков в производстве некоторых синтетических полимеров приведен в табл. 2.7.

Количество сточных вод можно значительно уменьшить при изменении технологии производства, например при применении азеотропного метода вместо блочного при получении алкидных олигомеров и при использовании твердого сырья вместо водных растворов (замена формалина параформом в производстве фено- и аминоформальдегидных олигомеров).

Из данных табл. 2.8 следует, что сточные воды содержат значительные количества полезных сырьевых продуктов, поэтому регенерация их из сточных вод является весьма актуальной задачей. В настоящее время разработаны лишь технологические процессы регенерации бутанола и метанола в производстве аминоформальдегидных олигомеров и этиленгликоля — в производстве полиэфиров.

Возможна также очистка сточных вод в производстве фенолоформальдегидных олигомеров с использованием очищенной воды в технологических циклах.

В газовых выбросах из реакционных аппаратов содержатся легколетучие компоненты реакционной массы (например, мономеры, растворители) и продукты их разложения.

В табл. 2.8 приведены характеристики газовых выбросов в производстве некоторых пленкообразующих веществ.

До недавнего времени считалось, что не требуется обезвреживать газовые выбросы, образующиеся при заполнении аппаратов растворителями или растворами, а также при вакуумной отгонке растворителей. Однако в настоящее время встала также проблема и их очистки в связи с повышением требований к чистоте воздушного бассейна.

Процесс обезвреживания газовых выбросов, как правило, состоит из нескольких стадий, для проведения которых требуются специальные катализаторы и оборудование.

Изменяя технологию получения пленкообразующих веществ, можно резко сократить количество загрязненных газовых выбросов. Например, при получении алкидных олигомеров по блочному способу общий объем газовых выбросов на 1 т олигомера составляет 100 м³, а при азеотропном способе — 6 м³.

Следует иметь в виду, что очистка газовых выбросов, как правило, проводится путем поглощения вредных веществ водой, которую затем также необходимо очищать. Таким образом, при

Таблица 2.7

Пленкообразующие вещества	Источники образования сточных вод	Количество стоков на 1 т продукта, м³	Наименование загрязнений	Содержание, г/л
Алкидные олигомеры	Очистка газовых выбросов методом орошения; реакционная вода	5	Фталевая кислота	0,25—0,36
			Акролеин	0,03
Полиэфиры	То же	2,5	Фталевая кислота	3,4
			Малеиновая кислота	0,13
			Этиленгликоль	6,71
Фенолоформальдегидные олигомеры (смола 101)	Вода (реакционная, введенная с формальдегидом, технологическая); гидроксид натрия (10%-ный раствор); метанол	3,3	ПТБФ	25,3
			Метанол	27,7
			Формальдегид	6,04
			Смолистые вещества	1,4
Меламиноформальдегидные олигомеры	Вода (реакционная, введенная с формальдегидом и аммиаком); метанол; бутанол	1,3	Бутанол	70—125
			Метанол	40—100
			Формальдегид	16—45
			Смолистые вещества	1
Эпоксидные олигомеры (смола Э-40)*	Вода (реакционная и введенная с гидроксидом натрия); толуол	2,0	Хлорид натрия	200/—
			Смолистые вещества	0,05/—
			Глицерин	1,10/0,50
			Толуол	4,3/33,50
			Дифенилолпропан	0,13/0,02
			Карбонат натрия	3,50/—
			Бикарбонат натрия	7,00/—

* Содержание загрязнений в сточных водах производства смолы Э-40 (г/л): в числителе — в маточнике, в знаменателе — в водном дистилляте.

Таблица 2.8

Пленкообразующие вещества	Количество газовых выбросов на 1 т продукта, м³	Наименование загрязнений	Содержание, г/м³
Алкидные олигомеры	100	Фталевый ангидрид	200
		Малеиновый ангидрид	100
		Жирные кислоты и продукты их распада	10
		Акролеин	3
Полиамиды	12	Метанол	5,0
		Амины	0,012
Полиуретаны:			
биурет-синтез	110	Гексаметилендиизоцианат	0,18—0,54
		Ацетон	200
отгонка мономера	1500	Гексаметилендиизоцианат	0,18—0,54
Одноупаковочные лаки	10—17	2,4-Толуилендиизоцианат	0,005
		Толуол	0,05
		Бутилацетат	0,2
		Оксиды азота (в пересчете на диоксид азота)	0,005

выборе способа производства, вида оборудования и сырья надлежит учитывать количество всех образующихся сточных вод и газовых выбросов и степень их загрязнения.

2.15.2. Основные положения охраны труда и противопожарной техники

Производство синтетических полимеров является взрыво- и пожароопасным производством, так как все исходные вещества (мономеры, растворители) являются горючими, а их пары или пыль в смеси с воздухом при определенных концентрациях в воздухе могут взрываться. Кроме того, используемое сырье, как правило, обладает определенной токсичностью (табл. 2.9).

Полимеры в основном являются безвредными веществами. Однако в виде пыли они могут вызвать раздражение верхних дыхательных путей.

В результате термоокислительной деструкции полимеров выделяются токсичные вещества: хлорированные углеводороды, альдегиды, хлорид водорода, летучие фторорганические вещества. При термическом разложении полиакрилонитрила в присутствии кислорода воздуха выделяются цианид водорода, оксиды азота и оксид углерода.

Непременным условием безопасного ведения технологического процесса получения синтетических полимеров и режима их хранения является герметичность оборудования и бесперебойная

Таблица 2.9. *Краткая токсикологическая характеристика мономеров и предельно допустимые концентрации*

Вещество	Характер действия при хронической интоксикации	Местное действие		Предельно допустимая концентрация в воздухе рабочих помещений, мг/м³
		на слизистую оболочку глаз	на кожу	
Алкил- и арилхлорсиланы	Раздражение верхних дыхательных путей	Раздражение	Сильное раздражение	—
Винилацетат	Наркотическое и общетоксическое действие	»	—	10
Винилхлорид	Наркотическое действие	—	—	30
Гексаметилендиизоцианат	Аллергическое действие	Сильное раздражение	Дерматиты	0,05
Замещенные эфиры ортокремниевой кислоты	Изменение функций почек, печени, сердечно-сосудистой системы	Раздражение	—	—
Меламин	Изменение функций нервной системы, белково-жировая дистрофия печени и почек, воспаление бронхов и легочной ткани	»	—	—
Производные акриловой кислоты	—	»	Раздражение	5—20
Стирол	Желудочно-кишечные расстройства, раздражение верхних дыхательных путей	»	Сухость, дерматиты	5
Толуилендиизоцианат	Аллергическое действие	»	Раздражение, экземы	0,5
Фенол	Поражение нервной системы	Катаральное воспаление	Раздражение	5
Формалин	Поражение центральной нервной системы, раздражение верхних дыхательных путей	Раздражение	Экземы	0,5
Фталевый ангидрид	Раздражение верхних дыхательных путей; небольшие функциональные отклонения центральной нервной системы, печени; снижение кровяного давления	»	Умеренное раздражение	1 (для паров и аэрозоля конденсата)
Фторсодержащие мономеры	Наркотическое действие, раздражение верхних дыхательных путей	»	—	—
Эпихлоргидрин	Воспаление в бронхах, легких, почках; повышение кровяного давления	»	Сильное раздражение вплоть до образования язв	1
Этиленгликоль	Изменения в почках, раздражение верхних дыхательных путей	»	—	—
Этилендиамин	Небольшие изменения в центральной нервной системе, легких и печени	»	Сильное раздражение вплоть до образования язв	2

работа приточно-вытяжной вентиляции в производственном помещении. Защитными средствами при работе с токсичными веществами являются перчатки, фартуки и фильтрующие противогазы.

При передвижении органических жидкостей и порошков по трубопроводам и при загрузке их в аппараты возникают заряды статического электричества, разряд которых может стать причиной взрыва. Во избежание этого все оборудование необходимо

заземлять, а загрузку жидкостей в аппараты производить по стенке или по трубе, доходящей до дна реактора, для предотвращения разрыва струи и разбрызгивания.

Реакция поликонденсации сопровождается выделением воды, и в том случае, когда она протекает в вязкой массе при высоких температурах, удаление водяных паров из реакционной массы затрудняется. Это вызывает сильное вспенивание и может привести к выбросу реакционной массы. Поэтому температуру

следует поднимать с соответствующей скоростью и загрузку одного из компонентов необходимо проводить порциями (если это не влияет на структуру образующегося полимера).

В некоторых технологических процессах отгонка мономеров или растворителей проводится под вакуумом. Необходимо соблюдать следующее правило: сначала создать в аппарате заданное давление, а потом поднимать температуру. В противном случае при подключении к вакуумной линии возможно бурное кипение, испарение и выброс реакционной массы из реактора.

При приготовлении растворов кислот разных концентраций следует помнить, что этот процесс экзотермичен. Поэтому кислоту (особенно серную) всегда добавляют к воде, а не наоборот!

В связи с тем, что в современном производстве синтетических пленкообразующих веществ широко используются токсичные вещества, загрязняющие сточные воды, проблема их очистки становится все более актуальной.

Контрольные вопросы

1. Цель и сущность модификации полиэфиров.
2. Написать схему реакций, происходящих при отверждении немодифицированного полиэфира, полученного из глицерина и фталевого ангидрида.
3. Подобрать мольное соотношение глицерина и масла для получения только моноглицеридов в результате реакции алкоголиза.
4. Почему нельзя загружать фталевый ангидрид до полного окончания реакции алкоголиза?
5. Написать схему реакций отверждения алкида, модифицированного ненасыщенными кислотами.
6. Влияние вида модифицирующих кислот на свойства алкидов.
7. Проверить рецептуру (жирные кислоты — 52%, пентаэритрит — 22%, фталевый ангидрид — 26%) на возможность синтеза алкида без желатинизации.
8. Объяснить необходимость проведения синтеза алкидов в токе инертного газа.
9. Написать химические реакции, проходящие на каждой стадии получения алкидов по полунепрерывной схеме.
10. Дать сравнительную характеристику парафинсодержащих и беспарафиновых лаков.
11. Написать реакцию образования полиэфиракрилата из пентаэритрита, фталевого ангидрида и метакриловой кислоты.
12. Почему в полиэфиракрилаты нет необходимости вводить парафин?
13. Преимущества двухстадийного способа получения полиэфирмалеинатов по сравнению с одностадийным.
14. Влияние катализатора на реакции образования фенолоформальдегидных олигомеров.
15. Написать реакции, происходящие при отверждении новолачных резольных олигомеров и олигомеров на основе замещенных фенолов.
16. Влияние вида модификатора на свойства фенолоформальдегидных олигомеров.
17. Объяснить, как происходит отверждение фенолоформальдегидных олигомеров, модифицированных растительными маслами.

18. Показать, какие технологические операции, предусмотренные в процессе получения смолы ФПФ-1, способствуют уменьшению отходов производства.
19. Почему необходимо слив готовой смолы 101 из реактора производить быстро?
20. Почему метилольные производные карбамида получают в щелочной среде, а поликонденсацию — в кислой?
21. Почему меняется величина pH во время синтеза карбамидоформальдегидного олигомера?
22. Влияние условий синтеза (соотношение компонентов, pH реакционной массы, температура) на химическое строение меламиноформальдегидного олигомера.
23. Написать реакцию взаимодействия аминоформальдегидного олигомера с бутанолом.
24. Написать реакцию взаимодействия карбамидоформальдегидного бутанолизированного олигомера с алкидом.
25. Сравнительная характеристика карбамидо- и меламиноформальдегидных олигомеров.
26. Для чего проводится отгонка части воды на стадии получения метилольных производных карбамида?
27. Какие мероприятия, обеспечивающие экономию воды предусмотрены в процессе получения карбамидоформальдегидного олигомера?
28. Влияние условий проведения реакции при взаимодействии диана с эпихлоргидрином на строение получаемого эпоксида.
29. Какие побочные реакции эпоксидных групп способствуют разветвлению полимера во время синтеза?
30. Какие операции, предусмотренные в процессе получения смол Э-40 и Э-05, обеспечивают экономию сырья?
31. Влияние исходных компонентов на свойства эпоксиэфиров.
32. Можно ли использовать эпоксиэфиры для переэтерификации масел?
33. Каким образом удается избежать реакции полиприсоединения и почему это необходимо?
34. Как влияет на свойства покрытия соотношение эпоксидный олигомер : амин (отвердитель)?
35. Каким образом можно провести отверждение дикарбоновой кислотой эпоксидного олигомера, не содержащего гидроксильных групп?
36. Написать реакции отверждения эпоксидных олигомеров феноло-, меламино- и карбамидоформальдегидными олигомерами.
37. Какие отвердители оказываются эффективными при температурах ниже 20 °С?
38. Влияние условий на реакцию поликонденсации силандиолов.
39. Влияние строения органического заместителя на свойства кремнийорганических полимеров.
40. Написать реакции взаимодействия кремнийорганического олигомера со следующими соединениями: 1) алкидом; 2) фенолоформальдегидным резольным олигомером; 3) меламиноформальдегидным олигомером; 4) низкомолекулярным эпоксидом.
41. Почему полиуретановые материалы фасуют в герметично закрываемую тару?
42. Какие реакции при отверждении покрытия могут способствовать образованию в нем пузырей?
43. Составить технологическую схему получения преполимера КТ.
44. Какие особые требования предъявляются к сырью для получения полиуретанов?
45. Почему переэтерификацию масла для получения полиуретанов проводят в отсутствие катализатора?
46. Какие реакции приводят к образованию сетчатого полимера в покрытиях на основе поливинилхлорида?

47. В каких условиях и почему поливинилхлорид темнеет?
48. Привести формулы блок- и привитых сополимеров вииилхлорида и винилацетата.
49. Объяснить, как влияет строение сополимеров на их растворимость.
50. На примере сополимера тетрафторэтилена и винилацетата показать, как на его основе может образовываться необратимое покрытие.
51. Влияние типа сомономера на свойства акриловых сополимеров.
52. Привести примеры различных «самосшивающихся» сополимеров акрилового ряда.
53. Написать реакции образования сополимеров глицидилметакрилата с акриловой кислотой и объяснить, как происходит пленкообразование.
54. Написать реакции образования гидроксилсодержащих акриловых сополимеров и привести примеры их отверждения изоцианатами.

ГЛАВА 3

ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Несмотря на бурное развитие химии высокомолекулярных соединений и широкое применение в лакокрасочной промышленности синтетических полимеров, при производстве лаков и красок ряд природных пленкообразующих веществ еще сохраняет свое значение.

Причиной этому служит истощение сырьевых ресурсов (нефть, газ, каменный уголь) для производства синтетических материалов. Пленкообразующие вещества растительного происхождения обеспечены ежегодно возобновляемым сырьем, и при рациональном ведении хозяйства источники растительного сырья практически неисчерпаемы.

В настоящее время в технологии лаков и красок широко используются следующие природные пленкообразователи: растительные масла, канифоль, эфиры целлюлозы, битумы и др.

3.1. РАСТИТЕЛЬНЫЕ МАСЛА И ПРОДУКТЫ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

3.1.1. Химический состав и классификация растительных масел

Получаемые из масличных растений масла представляют собой триглицериды преимущественно неразветвленных одноосновных жирных кислот. В состав триглицеридов могут входить остатки одинаковых или различных жирных кислот, содержащих обычно 18 (реже — 16) атомов углерода и отличающихся по числу и положению двойных связей (изолированные или сопряженные),

что сильно влияет на способность масла к высыханию (аутоокислительному отверждению).

По химической структуре растительные масла представляют собой смеси полных эфиров глицерина и длинноцепных жирных кислот:

$$\begin{array}{l} CH_2-O-CO-R \\ | \\ CH-O-CO-R' \\ | \\ CH-O-CO-R'' \end{array}$$

где R, R′, R″ — остатки жирных кислот.

В состав растительных масел входят главным образом остатки длинноцепных одноосновных насыщенных и ненасыщенных кислот с четным числом атомов. Из насыщенных кислот в маслах наиболее часто встречаются миристиновая (C_{14}), пальмитиновая (C_{16}), стеариновая (C_{18}), арахиновая (C_{20}) и бегеновая (C_{22}).

Ненасыщенные кислоты масел принадлежат к различным гомологическим рядам, отличающимся числом двойных связей. Наиболее часто встречаются ненасыщенные кислоты, приведенные на с. 190.

Положение двойной связи может меняться при нагреваиии и при различных химических воздействиях. Изменение положения двойных связей в молекулах жирных кислот называется изомеризацией.

В том случае, когда при изомеризации двойная связь находится дальше от карбоксильной группы, склонность таких кислот и их эфиров к полимеризации снижается. Термообработка в щелочной среде способствует миграции двойной связи в положение, смежное с карбоксильной группой.

Состав и свойства некоторых масел приведены в табл. 3.1.

Реакционная способность двойных связей определяет пленкообразующие свойства растительных масел. Именно по этому признаку масла делят на *высыхающие, полувысыхающие* и *невысыхающие* (рис. 3.1).

Таблица 3.1. *Состав и свойства растительных масел*

Масло	Содержание кислот, % (масс.)						Иодное число	Кислотное число	Число омыления
	насыщенные	олеиновая	линолевая	линоленовая	элеостеариновая	рицинолевая			
Тунговое	5	8	4	3	80	—	160—175	0,5—2	189—195
Льняное	10	22	16	52	—	—	180—205	5,0	184—195
Подсолнечное	17	29	52	2	—	—	125—136	2,0	185—198
Соевое	15	25	51	9	—	—	120—141	2,0	189—195
Хлопковое	36	24	40	—	—	—	100—115	1,0	190—198
Касторовое	3	7	3	—	—	87	80—90	1,0	176—187

олеиновая $C_{18}H_{34}O_2$ $\overset{}{CH_3}-(CH_2)_7-\overset{10}{CH}=\overset{9}{CH}-(CH_2)_7-\overset{1}{COOH}$;

линолевая $C_{18}H_{32}O_2$ $CH_3-(CH_2)_4-\overset{13}{CH}=\overset{12}{CH}-CH_2-\overset{10}{CH}=CH-(CH_2)_7-\overset{1}{COOH}$;

линоленовая $C_{18}H_{30}O_2$ $CH_3-CH_2-\overset{16}{CH}=\overset{15}{CH}-CH_2-\overset{13}{CH}=\overset{12}{CH}-CH_2-\overset{10}{CH}=\overset{9}{CH}-(CH_2)_7-\overset{1}{COOH}$;

элеостеариновая $C_{18}H_{30}O_2$ $CH_3-(CH_2)_3-\overset{14}{CH}=\overset{13}{CH}-\overset{12}{CH}=\overset{11}{CH}-\overset{10}{CH}=\overset{9}{CH}-(CH_2)_7-\overset{1}{COOH}$;

рицинолевая $C_{18}H_{34}O_2$ $CH_3-(CH_2)_5-\overset{12}{CH}(OH)-CH_2-\overset{10}{CH}=\overset{9}{CH}-(CH_2)_7-\overset{1}{COOH}$.



Рис. 3.1. Классификация растительных масел

По химическому строению, обусловленному составом жирнокислотных радикалов триглицеридов, масла подразделяют на следующие четыре группы:

масла линолевые (соевое, хлопковое, кукурузное, подсолнечное, маковое), содержащие 30—75% линолевой кислоты;

масла линоленовые (льняное, перилловое), содержащие более 45% линолевой кислоты (конопляное масло содержит около 25% линолевой кислоты; соевое, содержащее 7,15% линоленовой и около 50% линолевой кислот, условно относят к этой группе);

масла с сопряженными двойными связями (тунговое, ойтисиковое);

масла смешанного типа; к ним относят невысыхающие масла, например касторовое.

Для высыхающих масел характерно высокое содержание кислот с тремя двойными связями. Так, масла тунговое (получают из плодов тунгового дерева) и ойтисиковое (получают из семян розового дерева) содержат более 73% триеновых кислот. Остальные высыхающие масла содержат около 80% ненасыщениых кислот, причем содержание линолеиовой кислоты в этих маслах составляет 20—40%.

В полувысыхающих маслах отсутствуют триеновые кислоты при высоком содержании олеиновой кислоты (30—40%). В невысыхающих маслах кислоты с одной двойной связью составляют более 70%.

3.1.2. Получение и очистка растительных масел

Извлечение масел, содержащихся в различных растениях, обычно проводят прессованием или экстракцией растворителями. При этом получаются так называемые сырые масла, содержащие различные нежелательные примеси: свободные жирные кислоты (около 1%), нежировые примеси (около 5%). К числу нежировых примесей относятся фосфатиды, представляющие собой сложные эфиры глицерина жирных кислот и замещенной фосфорной кислоты; минеральные фосфаты, слизи, антиоксиданты, красящие вещества.

Фосфатиды и слизи гидрофильны и поэтому снижают водостойкость покрытий. Свободные жирные кислоты и продукты их распада снижают скорость высыхания покрытий, ухудшают их механические свойства. Красящие вещества придают маслам интенсивную окраску, что затрудняет их использование для получения покрытий светлых оттенков. Антиоксиданты замедляют окислительную полимеризацию — основной процесс при пленкообразовании масел. Вследствие этого растительные масла, предназначенные для производства лакокрасочных материалов, подвергают очистке от вредных примесей.

Процесс очистки (рафинирования) растительных масел предусматривает следующие операции:

1) обработка масла кислотой для удаления слизистых веществ и фосфатидов;

2) нейтрализация щелочью для удаления свободных жирных кислот;

3) промывка масла водой для удаления остатков щелочи, солей жирных кислот, фосфатидов и других водорастворимых примесей;

4) обезвоживание масла;

5) отбеливание масла.

Перед промывкой масла водой в реакционную массу добавляют раствор NaCl для коагуляции солей жирных кислот. Обезвоживание проводят при 90 °C под вакуумом.

Отбеливание проводится так называемыми «отбельными землями», играющими роль адсорбента и коагулянта. Эту операцию проводят при 100 °C под вакуумом; затем отбельные земли отфильтровывают, а масло фасуют в тару.

3.1.3. Химические свойства растительных масел и процесс пленкообразования

Химические свойства растительных масел определяются наличием в их молекулах сложноэфирных группировок и двойных связей. Являясь сложными эфирами, растительные масла могут участвовать во всех реакциях, характерных для этого класса соединений: гидролизе, алкоголизе, ацидолизе.

При гидролизе образуются жирные кислоты, что используется в промышленных способах получения свободных жирных кислот масел:

$$\underset{\text{масло}}{\begin{array}{ccccc} CH_2 & - & CH & - & CH_2 \\ | & & | & & | \\ O & & O & & O \\ | & & | & & | \\ CO & & CO & & CO \\ | & & | & & | \\ R & & R & & R \end{array}} + 3H_2O \longrightarrow \underset{\text{глицерин}}{\begin{array}{ccccc} CH_2 & - & CH & - & CH_2 \\ | & & | & & | \\ OH & & OH & & OH \end{array}} + \underset{\text{жирные кислоты}}{3RCOOH}$$

В щелочной среде и при нагревании гидролиз ускоряется.

Наличие двойных связей в алкильных радикалах жирных кислот придает маслам способность к полимеризации, которая протекает по радикальному механизму. В присутствии кислорода воздуха полимеризационные процессы протекают с его участием с образованием пероксидов и гидропероксидов, при разложении которых образуются свободные радикалы, инициирующие полимеризацию. Общие закономерности окислительной полимеризации были рассмотрены в гл. 1. К изложенному следует добавить, что метиленовые группы, расположенные между двумя двойными связями, обладают большей активностью по сравнению с α-метиленовыми группами.

Масляная пленка, нанесенная на поверхность, подвергаясь воздействию кислорода воздуха, затвердевает при нормальной температуре.

Процесс пленкообразования масел на воздухе имеет индукционный период, в течение которого происходит образование пероксидов и гидропероксидов в молекулах жирных кислот. Затем с появлением свободных радикалов начинаются полимеризационные процессы. В результате вязкость масляной пленки увеличивается, и доступ воздуха в толщу пленки уменьшается. Следствием этого является преимущественное протекание процесса радикальной полимеризации в нижних слоях покрытия.

Поскольку процесс пленкообразования неизбежно сопровождается окислительной деструкцией, образуются жидкие и газообразные вещества (оксид и диоксид углерода, спирты, альдегиды, кислоты и др.) и твердые продукты разложения.

Распад гидропероксидов, содержащих сопряженные двойные связи, может происходить с образованием диен-кетонных группировок:

$$\cdots - CH = CH - CH = CH - \underset{\displaystyle OOH}{\underset{|}{CH}} - \cdots \xrightarrow[-H_2O]{} \cdots - CH = CH - CH = CH - \underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}} - \cdots$$

Продукты такого строения имеют темный цвет. Этим объясняется пожелтение покрытий, содержащих масла с сопряженными двойными связями. Кроме того, пожелтение покрытий может происходить вследствие наличия в продуктах реакций 1,4-дикетонов, образующихся при взаимодействии масла с кислородом воздуха.

Наибольшее количество легколетучих продуктов деструкции образуется при пленкообразовании полувысыхающих масел, так как для них характерен более длительный индукционный период.

Растительные масла образуют твердую необратимую пленку в результате образования сетчатой (пространственной) структуры вследствие протекания в основном реакции аутоокислитель-

ной полимеризации по двойным связям в кислотных остатках жирных кислот.

Процесс взаимодействия масла с кислородом воздуха продолжается и после высыхания в покрытии. С течением времени увеличивается число поперечных связей, что способствует повышению твердости и увеличению хрупкости покрытия. Кроме того, образуются кислородсодержащие функциональные группы (гидроксильные, кетонные, эпоксидные), снижающие водостойкость покрытия благодаря увеличению его гидрофильности.

3.1.4. Переработка растительных масел

Растительные масла в необработанном виде находят ограниченное применение в лакокрасочных материалах вследствие длительного и недостаточно полного высыхания. Для повышения скорости высыхания растительных масел их подвергают обработке, в результате которой полувысыхающие масла превращаются в высыхающие. Кроме того, предварительная обработка масел позволяет направленно регулировать их свойства.

Улучшение качества покрытия и увеличение скорости пленкообразования достигается после следующих видов обработки: оксидирования, полимеризации, дегидратации, эпоксидирования, а также модификации другими непредельными соединениями (малеиновым ангидридом, стиролом и др.).

Оксидирование масел. При термическом (при 150 °C) окислении масел кислородом воздуха за счет окислительной полимеризации происходит его димеризация и тримеризация, что выражается в нарастании вязкости масла.

При окислении масел в молекулах жирных кислот повышается содержание различных функциональных групп, в том числе и карбоксильных, поэтому возрастают кислотное число и число омыления масла, а вследствие расходования двойных связей в процессе окислительной полимеризации уменьшается иодное число.

Оксидированные масла образуют глянцевые твердые покрытия с хорошей адгезией. К недостаткам этих покрытий следует отнести темный цвет и пониженную водостойкость. Поскольку скорость высыхания полувысыхающих масел после оксидирования иногда составляет более 24 ч, к ним часто добавляют высыхающие масла.

Полимеризацию масел проводят для получения ди- и тримеров масел, обладающих повышенной скоростью высыхания вследствие достаточно высокой степени разветвления молекул.

Для предотвращения окислительных процессов полимеризацию проводят при температурах около 300 °C в токе инертного газа.

В результате частичного разложения триглицеридов при высоких температурах происходит незначительное увеличение кислотного числа. Но, поскольку не происходит окисления и не образуются дополнительные карбоксильные группы, число омыления практически не изменяется. Уменьшение иодного числа обусловлено снижением общего содержания двойных связей.

Для полимеризации обычно используются высыхающие масла. Полимеризованные масла образуют глянцевые эластичные покрытия, стойкие к воздействию атмосферных факторов и воды. К достоинствам полимеризованных масел следует отнести более светлую окраску по сравнению с неполимеризованными маслами вследствие частичного разрушения красящих веществ при термической обработке.

При оксидации и полимеризации происходит частичная изомеризация изолированных двойных связей в более активное сопряженное состояние, что положительно сказывается на скорости пленкообразования обработанного масла.

Дегидратации могут быть подвергнуты масла, в которых остатки жирных кислот содержат гидроксильную групп. Только в состав касторового масла входит оксикислота (рицинолевая).

Дегидратацию касторового масла проводят в присутствии кислых катализаторов при температуре выше 280 °C с отщеплением воды от остатков рицинолевой кислоты:

$$CH_3-(CH_2)_4-\overset{13}{C}H_2-\underset{OH}{\overset{12}{C}H}-\overset{11}{C}H_2-\overset{10}{C}H=\overset{9}{C}H-(CH_2)_7-\overset{1}{C}OOH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH_3-(CH_2)_4-CH_2-\overset{12}{C}H=\overset{11}{C}H-\overset{10}{C}H=\overset{9}{C}H-(CH_2)_7-\overset{1}{C}OOH + H_2O.$$

В результате такой реакции образуется вторая двойная связь между 11-м и 12-м атомами углерода. Но возможно и отщепление атома водорода от 13-го атома углерода с образованием изомера с изолированными двойными связями. Количество этого изомера может достигать 70% (масс.). Тем не менее свойства дегидратированного касторового масла приближаются к свойствам высыхающих масел.

Дегидратации можно подвергать также легко оксидированные полувысыхающие масла. После неглубокой оксидации в молекулах жирных кислот возникают гидроксильные группы, что дает возможность с помощью процесса гидратации увеличить число двойных связей с целью повышения пленкообразующей способности масла.

Эпоксидирование масел. В определенных условиях двойные связи растительных масел могут окисляться с образованием

эпоксидных групп. Эпоксидированию подвергают не все масла; удовлетворительные результаты были получены при обработке льняного, соевого и дегидратированного касторового масла.

Обычно эпоксидирование проводят при температуре 50—60 °С смесью пероксида водорода с уксусной кислотой в присутствии серной кислоты в качестве катализатора. В этих условиях эпоксидирующим агентом является образующаяся надуксусная кислота (CH_3—C(=O)—O—OH), а масло присоединяет эпоксидный кислород по месту двойной связи:

```
CH3 - O - CO - (CH2)7 - CH - CH - (CH2)7 - CH3
|                         \  /
|                          O
CH - O - CO - (CH2)7 - CH - CH - CH2 - CH = CH - (CH2)4 - CH3
|                        \  /
|                         O
CH2 - O - CO - (CH2)7 - CH - CH - (CH2)7 - CH3
                          \  /
                           O
```

Эпоксидированию подвергаются не все двойные связи в молекуле триглицерида. Содержание эпоксидного кислорода достигает 7—9% в зависимости от вида масла.

Эпоксидированные масла как самостоятельные пленкообразующие не применяются. Их используют в качестве пластифицирующих и отверждающих добавок к карбоксилсодержащим сополимерам, аминоформальдегидным олигомерам, нитратцеллюлозным материалам, а также в качестве стабилизатора и пластификатора хлорсодержащих сополимеров.

Малеинизация масел. Малеиновый ангидрид сравнительно легко присоединяется по месту нахождения сопряженных двойных связей по реакции Дильса — Альдера:

```
           1      2      3      4                      HC = CH
...- CH2 - CH = CH - CH = CH - CH2 - ...     +         |     |        ——>
                                                       OC    CO
                                                         \  /
                                                          O

             1      2      3      4
——> ... - CH2 - CH - CH = CH - CH - CH2 - ...
                |             |
                HC ---------- CH
                |             |
                OC            CO
                  \          /
                   ----O-----
                    аддукт
```


При наличии изолированных двойных связей, не прошедших изомеризации, присоединение малеинового ангидрида происходит по α-метиленовой группе:

```
                                                    HC — CO
... - CH2 - CH = CH - CH2 - CH = CH - ... +         ||      \
                                                    ||       O   ——>
                                                    ||      /
                                                    HC — CO

——> ... - CH - CH = CH - CH2 - CH = CH - ...
          |
          HC — CO
          |       \
          |        O
          |       /
          H2C — CO
                аддукт
```

Последними исследователями установлено, что изолированные двойные связи взаимодействуют с двойной связью малеинового ангидрида с одновременной их изомеризацией:

```
           13     12     11     10     9                 HC == CH
... - CH2 - CH = CH - CH - CH = CH - ...      +          |      |      ——>
                                                         OC     CO
                                                           \   /
                                                             O

              13     12     11     10     9
——> ... - CH2 - CH - CH = CH - CH = CH - ...
                |
                HC —— CH2
                |      |
                OC     CO
                  \   /
                    O
```

Эта реакция была названа *еновой*.

По образовавшимся сопряженным двойным связям может произойти присоединение второй молекулы малеинового ангидрида по реакции Дильса — Альдера.

Таким образом, если в масле имеются кислоты с сопряженными и изолированными двойными связями, малеинизированное масло представляет собой сложную смесь различных по строению аддуктов. Малеинизированные масла используют при получении водорастворимых лакокрасочных материалов путем перевода их карбоксильных групп в форму аммонийных солей обработкой аммиаком или третичными аминами.

3.1.5. Лакокрасочные материалы на основе растительных масел

На основе переработанных растительных масел готовят олифы и масляные лаки.

Олифы — это лакокрасочные материалы, содержащие переработанные растительные масла, сиккативы и в некоторых случаях — растворитель. Различают натуральные и уплотненные олифы.

Натуральные олифы готовят на основе высыхающих масел (льняного, конопляного) без добавления растворителя. Их получают путем термообработки масла при 120—160 °С с добавлением сиккатива. В некоторых случаях проводят продувку воздуха через масло. Такие олифы называют *оксиполимеризованными*. Последние имеют более темный цвет и образуют более быстро стареющие покрытия, чем покрытия на основе олиф, полученных без продувки воздухом. В целях экономии дефицитных высыхающих масел в натуральные олифы можно добавлять до 25% полувысыхающих масел.

Уплотненные олифы готовят на основе высыхающих и полувысыхающих масел, подвергнутых более глубокой полимеризации или оксидации. Поскольку такие масла имеют высокую вязкость, их разбавляют растворителями.

Покрытия на основе окисленных масел (олиф «оксоль») характеризуются хорошим глянцем и высокой адгезией, но невысокой водостойкостью: срок их службы не превышает трех лет. Для получения комбинированных олиф используют смесь полимеризованного и окисленного масел.

Олифы применяют для грунтования деревянных поверхностей, а также в производстве масляных красок: их используют для разведения густотертых масляных красок до рабочей вязкости перед употреблением.

Масляные лаки представляют собой смеси либо продукты взаимодействия растительных масел с природными или синтетическими полимерами, растворенные в органических растворителях.

При выборе полимерного компонента необходимо учитывать не только его специфические защитные и химические свойства, но и совместимость с маслами. Так, например, пленкообразователи полимеризационного типа и эфиры целлюлозы с маслами не совмещаются. Обычно в состав масляных лаков вводят канифоль, ее аддукты и эфиры, битумы, фенольно-канифольные аддукты и некоторые ископаемые смолы.

Масляные лаки делят по содержанию масла на жирные (55%), средние (35%) и тощие (15%).

От содержания масла в лаке зависят многие свойства покрытия. Тощие лаки содержат небольшое количество масла и поэтому образуют покрытия с низкой атмосферостойкостью. Жирные лаки образуют более атмосферостойкие покрытия, с большей эластичностью, но отверждаются медленнее тощих.

Необходимая жирность лака в основном определяется свойствами смолы: чем ниже атмосферостойкость смолы, тем выше должна быть жирность лака. Например, при использовании аддуктов канифоли высокого качества требуется меньше масла, чем при использовании других производных канифоли.

Масляные лаки могут быть получены смешением компонентов без подогрева и при повышенных температурах. В последнем случае обеспечивается химическое взаимодействие компонентов, что положительно сказывается на качестве лакокрасочного материала.

Масляные лаки применяют для лакирования деревянных поверхностей и в качестве пропиточных электроизоляционных составов. Они используются также для получения красок, грунтовок, шпатлевок, применяемых в различных отраслях машиностроения, судостроения и других областях народного хозяйства.

3.1.6. Сиккативы

Сиккативы — это соли монокарбоновых кислот (мыла). Они служат катализаторами процесса аутоокислительной полимеризации растительных масел, продуктов их обработки и модификации, а также маслосодержащих пленкообразующих веществ, катализаторами отверждения ненасыщенных полиэфиров, полиуретанов и других олигомеров.

Свойства применяемого сиккатива оказывают значительное влияние на механизм аутоокислительного превращения маслосодержащих материалов. В свою очередь свойства самих сиккативов сильно зависят от применяемых для их получения материалов, а также от способов их синтеза.

Сиккативы классифицируют по химическому составу, по способу получения и механизму действия. По химическому составу сиккативы различают в зависимости от содержания в них металла и солеобразующей кислоты. Наиболее распространены сиккативы, содержащие свинец, марганец, кобальт, и менее — содержащие кальций, цинк, железо, стронций и др. Соответственно различают свинцовые, марганцевые, кобальтовые и другие сиккативы.

Сиккативы могут содержать один активный металл (монометаллические) или несколько металлов (полиметаллические). Примерами полиметаллических сиккативов являются свинцово-марганцевые, свинцово-марганцево-кобальтовые, свинцово-марганцево-кальциевые и т. п.

В зависимости от входящей в состав сиккативов органической кислоты различают *нафтенаты* — соли нафтеновых кислот,

линолеаты — соли жирных кислот льняного масла, *резинаты* — соли смоляных кислот канифоли (в основном абиетиновой), *таллаты* — соли жирных кислот таллового масла, *октаты* — соли 2-этилгексановой (октановой) кислоты.

По способу получения сиккативы разделяют на плавленые и осажденные.

По механизму действия сиккативы делят на две группы: первичные (истинные) сиккативы и вспомогательные (промоторы).

К первичным сиккативам относятся соли металлов переменной валентности (Co, Mn, Pb, Fe и др.), у которых состояние высшей валентности менее устойчиво, чем низшей.

При контакте маслосодержащих пленкообразователей с кислородом воздуха образуются гидропероксидные соединения, которые под действием иона металла распадаются на свободный радикал и ион:

$$ROOH + Co^{2+} \longrightarrow R\dot{O} + Co^{3+} + OH^{-}$$

Образовавшийся ион Co^{3+} может также разрушать гидропероксидные соединения:

$$ROOH + Co^{3+} \longrightarrow RO\dot{O} + Co^{2+} + H^{+}$$

и взаимодействовать с α-метиленовыми группами жирных кислот:

$$\cdots - CH_2 - CH = CH - \cdots + Co^{3+} \longrightarrow \cdots - \dot{C}H - CH = CH - \cdots +$$
$$+ Co^{2+} + H^{+}.$$

В присутствии ионов разных металлов реакции образования пероксидов и их распад ускоряются, но в различной степени. Так, ионы кобальта в большей степени ускоряют процесс образования пероксида, а марганец более эффективно его разрушает; свинец ускоряет образование гидропероксидов, но не влияет на процесс их распада. Поэтому, сочетая в определенных соотношениях сиккативы на основе разных металлов, можно более эффективно влиять на скорость отверждения покрытия. Так, в присутствии марганцевого сиккатива льняное масло высыхает за 12, в присутствии свинцового — за 26, а при введении в это же масло их смеси — за 7 ч. Следует отметить, что в присутствии антиоксидантов и сернистых соединений, содержащихся в некоторых растворителях, активность сиккатива может снизиться.

Количество вводимого в масло сиккатива влияет на процесс отверждения покрытия. При увеличении концентрации сиккатива ускоряется высыхание до определенного предела, выше которого активность снижается. Для каждого сиккатива существует некоторая оптимальная концентрация (в пересчете на металл). Например, для кобальтовых, марганцевых сиккативов она составляет в зависимости от вида пленкообразующего вещества примерно 0,025—0,1%.

Активность кобальтовых, марганцевых и свинцовых сиккативов повышается при добавлении к ним промоторов (вспомогательных сиккативов). К ним относятся соли карбоновых кислот и металлов с постоянной валентностью: кальция, бария, цинка и отчасти свинца. Эти соединения, не ускоряя процесс взаимодействия масла с кислородом, оказывают активирующее действие на первичные сиккативы. Вторичные сиккативы способствуют более равномерному высыханию покрытия по толщине и повышению стабильности первичного сиккатива.

Сиккативы в маслосодержащих пленкообразующих веществах не должны терять растворимость длительное время.

Качество лакокрасочного материала и покрытия во многом зависит от совместимости сиккатива с пленкообразующими веществами. В связи с этим очень важно, чтобы сиккатив хорошо растворялся в маслах и растворителях.

Нафтенаты, линолеаты и резинаты свинца, марганца, кобальта и указанных металлов в различных сочетаниях легко растворяются в маслах при нагревании (например, резинат марганца при 120—150 °С), а также в растворителях.

Осажденные нафтенаты имеют более светлый цвет и отличаются более постоянным содержанием активного металла по сравнению с плавлеными сиккативами. Линолеатные сиккативы сообщают маслосодержащим пленкообразующим веществам более высокую эластичность, но меньший глянец, чем резинатные сиккативы. Наибольшее распространение получили сиккативы на основе свинца, марганца и кобальта. В последнее время разработаны сиккативы на основе синтетических жирных кислот, содержащих от семи до девяти атомов углерода (C_7—C_9). Такие сиккативы имеют более светлый цвет, чем линолеаты, и лучше растворяются в пленкообразующих веществах. Использование синтетических жирных кислот для получения сиккативов представляет интерес с точки зрения расширения сырьевой базы и замены растительных масел.

Сиккативы получают двумя способами: сплавлением и осаждением из раствора. Преимуществом способа сплавления является его простота.

Сиккатив образуется в результате взаимодействия соответствующей кислоты и соединения, содержащего активный металл (оксиды, гидроксиды, различные соли) при нагревании:

$$2R - COOH + PbO \longrightarrow (RCOO)_2Pb + H_2O.$$

Сиккатив получается в виде вязкой массы; при этом не удается ввести в него металл в стехиометрическом соотношении. Возможно также протекание побочных реакций, приводящих к образованию основных солей, растворимость которых отличается от растворимости сиккатива.

Наиболее распространенным способом является получение сиккативов в растворе. По этому способу реакцию между кис-

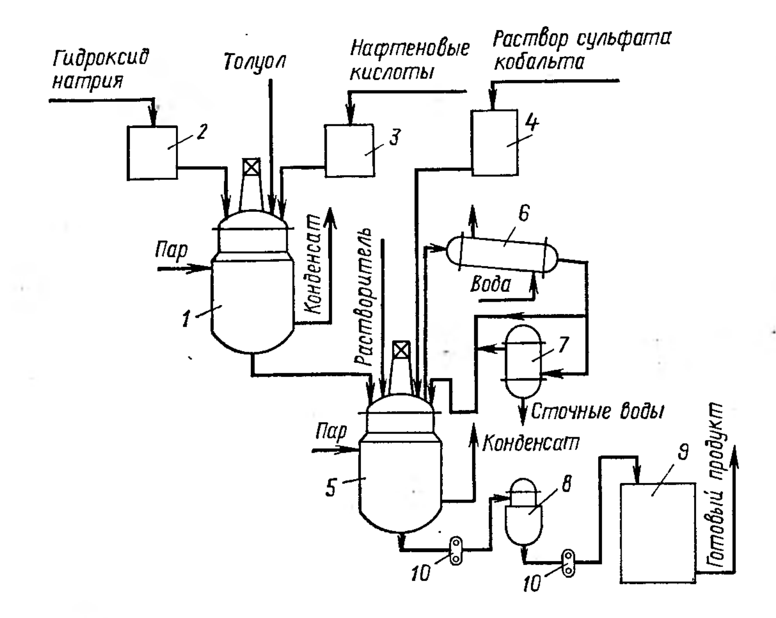


Рис. 3.2. Технологическая схема получения осажденного нафтената кобальта:
1 — реактор; *2, 3, 4* — мерники; *5* — реактор для осаждения; *6* — конденсатор; *7* — разделительный сосуд; *8* — фильтр; *9* — промежуточная емкость; *10* — насос

лотой и соединением металла проводят в среде растворителя, и сиккатив выпускается в виде раствора с определенной концентрацией активного металла.

На рис. 3.2 приведена технологическая схема процесса получения осажденного нафтената кобальта по реакции:

$$2RCOONa + CoSO_4 \cdot 7H_2O \longrightarrow (RCOO)_2Co + Na_2SO_4 + 7H_2O.$$

Технологический процесс включает следующие основные операции: нейтрализацию нафтеновых кислот; осаждение сиккатива; осушку раствора сиккатива; фильтрацию раствора сиккатива; фасовку готового продукта в тару.

Нейтрализацию нафтеновых кислот проводят в реакторе *1* при 85—90 °С в течение 2—3 ч при перемешиванин. Осаждение сиккатива осуществляют в реакторе *5*, в который загружают раствор нафтената натрия из реактора *1*. После нагрева этого раствора до 80 °С загружают прн перемешнвании толуол и раствор сульфата кобальта из мерника *4* н проводят осаждение сиккатнва.

По окончании процесса реакционной массе дают отстояться. Ннжний водный слой (маточник) сливают через ннжний штуцер реактора, а раствор сиккатива промывают водой от водорастворимых солей. Затем проводят отгонку воды азеотропным методом при 100—110 °С. Полученный сухой раствор сиккатива фильтруют на фильтре *8*; очищенный готовый сиккатив собирают в емкости *9*, откуда его фасуют в тару или перекачивают в цеха-потребители этого же завода.

3.2. ПРИРОДНЫЕ СМОЛЫ

С развитием химии полимеров природные смолы утратили свое значение как основное сырье в производстве лакокрасочных материалов. В основном они используются в качестве модификаторов синтетических полимеров или как добавки к ним.

Природные смолы представляют собой стекловидные вещества различной степени прозрачности и окраски. Все природные смолы (за исключением шеллака) растительного происхождения и содержатся в бальзамах — жидких выделениях растений. Смолообразование происходит в результате испарения жидкой части бальзама, возможно с одновременным протеканием процессов окисления и полимеризации.

Большинство природных смол добывают в странах с тропическим климатом. Некоторые смолы («молодые») собирают непосредственно с деревьев, другие извлекают из-под корней деревьев с небольшой глубины (полуископаемые) или добывают из-под земли (ископаемые).

Химический состав большинства природных смол неизвестен. Растительные смолы содержат резиноловые (смоляные) кислоты и иногда ароматические кислоты, резинолы (одно- и многоатомные смоляные спирты), эфиры этих кислот и спиртов. Кроме того, в смолах могут присутствовать эфирные масла и вода.

3.2.1. Канифоль и ее производные

Канифоль — смола растительного происхождения, получаемая из смоляных выделений хвойных деревьев.

По химическому составу канифоль представляет собой смесь изомерных смоляных кислот $C_{20}H_{30}O_2$ и жирных кислот.

Наиболее устойчивыми изомерами смоляных кислот являются абиетиновая и *l*-пимаровая кислоты:

H_3C COOH, H_3C, $CH(CH_3)_2$ — абиетиновая кислота

H_3C COOH, H_3C, $CH(CH_3)_2$ — *l*-пимаровая кислота

Остальные изомеры менее устойчивы и быстро переходят в абиетиновую кислоту.

В зависимости от способа получения различают канифоль живичную, экстракционную и талловую.

Для производства **живичной** канифоли используют живицу, представляющую собой смолистый сок, вытекающий из надрезов в коре хвойных деревьев. Собранная живица содержит 80% кислот канифоли и около 20% скипидара. Очищенную от серы живицу подают в непрерывно действующую канифолеварочную колонну, в которой острым паром отгоняют скипидар.

Сырьем для производства **экстракционной** канифоли является пневый сосновый осмол (старые осмолившиеся пни). Сущность способа заключается в изготовлении из пневого осмола технической щепы, из которой экстракцией растворителями извлекают канифоль.

Талловую канифоль получают из таллового масла, являющегося отходом целлюлозно-бумажной промышленности.

Ниже приводится примерный состав таллового масла, который колеблется в небольших пределах в зависимости от условий производства: жирные кислоты — 40%, смоляные кислоты — 40, неомыляемые примеси — 10, прочие примеси — 10%.

При дистилляции таллового масла можно получить достаточно чистые фракции смоляных кислот (канифоль) и жирных кислот (дистиллированное талловое масло).

Живичная канифоль отличается повышенной хрупкостью; цвет ее колеблется от светло-желтого до коричневого. Чистая канифоль, содержащая незначительное количество примесей, имеет более светлую окраску. Температура размягчения канифоли 60 °С.

Экстракционная канифоль темнее живичной, содержит больше примесей и имеет более низкую температуру размягчения (50 °С); содержание смоляных кислот в ней составляет около 75%.

Существенными недостатками канифоли, предназначенной для использования в лакокрасочных материалах, являются: сравнительно низкая температура размягчения, высокое кислотное число, низкая водостойкость, мягкость, хрупкость, липкость и малая устойчивость к окислению на воздухе, приводящего к ее потемнению.

Наиболее широко применяемой пока еще остается живичная канифоль, которая используется во многих отраслях (в мыловаренной промышленности, в производстве бумаги, лакокрасочной промышленности, производстве синтетического каучука и т. д.).

Экстракционную канифоль можно применять в тех же производствах, что и живичную (кроме производств высших сортов бумаги и мыла).

Канифоль обычно не применяют в качестве самостоятельного пленкообразующего вещества, но часто используют для модифицирования природных (копалов) и синтетических (феноло-формальдегидных, алкидных и др.) олигомеров.

Широкое применение в лакокрасочной промышленности находят продукты обработки и модификации канифоли, обладающие более высокими характеристиками по сравнению с канифолью.

К ним относятся: резинаты, эфиры канифоли, аддукты канифоли.

Резинаты—соли смоляных кислот канифоли $C_{19}H_{29}COOMe$. Их получают осаждением из водно-щелочных растворов смоляных кислот металлами или сплавлением оксидов этих металлов с канифолью. Резинаты хорошо растворимы в уайт-спирите и совместимы с маслами. В качестве сиккативов широкое применение находят резинаты тяжелых металлов. Резинат натрия, обладающий хорошими моющими свойствами и способностью к пенообразованию, применяют в производстве мыла.

Водные коллоидные растворы резинатов натрия и калия являются хорошими эмульгаторами, используемыми при получении полимеров эмульсионным способом.

Эфиры канифоли широко применяются в лакокрасочной промышленности. В основном используется глицериновый эфир

$$\begin{array}{l} CH_2-O-CO-C_{19}H_{29} \\ | \\ CH-O-CO-C_{19}H_{29} \\ | \\ CH_2-O-CO-C_{19}H_{29} \end{array}$$

и пентаэритритовый эфир

$$\begin{array}{rl} & CH_2-O-CO-C_{19}H_{29} \\ & | \\ C_{19}H_{29}-CO-O-H_2C- & C-CH_2-O-CO-C_{19}H_{29} \\ & | \\ & CH_2-O-CO-C_{19}H_{29} \end{array}$$

Преимуществом этих эфиров по сравнению с канифолью является низкое кислотное число, что позволяет применять их в различных лакокрасочных композициях.

Пентаэритритовые эфиры обладают более ценными свойствами, чем глицериновые. Они имеют более высокую температуру размягчения, способствуют повышению скорости высыхания покрытий при добавлении к различным пленкообразующим веществам и повышению твердости покрытий. Пентаэритритовый эфир канифоли и тунговое масло придают покрытиям высокую водостойкость, что обусловило их применение в лаках для окраски морских судов, самолетов и т. д.

Аддукты канифоли. В лакокрасочной промышленности нашел применение аддукт канифоли, получаемый по реак-

ции Дильса — Альдера взаимодействием малеинового ангидрида с *l*-пимаровой кислотой

левопимаровая кислота

малеиновый альдегид

аддукт

Этот аддукт может быть использован как добавка к другим пленкообразующим веществам, способствующая повышению твердости и глянца покрытия.

Аддукт малеинового ангидрида и канифоли можно применять в качестве трехосновной кислоты в производстве некоторых синтетических смол и в качестве заменителей спирторастворимых природных смол в некоторых лаках, например в нитратцеллюлозных.

3.2.2. Другие природные смолы

Янтарь относится к группе ископаемых смол, не утративших своего значения в производстве лаков. Является смолой отживших хвойных деревьев. Встречается янтарь в виде кусков от желтоватого до бурого цвета; добывают его на берегах Балтийского моря и на Сахалине.

В янтаре содержится 70% полиэфиров янтарной кислоты. Кислотное число смолы составляет 14—97%, температура размягчения 170—180 °С. Янтарь растворяется в ароматических углеводородах и скипидаре. Основная масса янтаря в крупных кусках (до 10 кг) используется для производства украшений, а отходы и мелкий янтарь — в лакокрасочной промышленности.

Для снижения температуры размягчения до 70—90 °С янтарь плавят, но при этом он темнеет вследствие частичной деструкции.

Янтарные лаки находят ограниченное применение в производстве электроизоляционных и консервных лаков. Другие природные смолы (шеллак, даммара, сандарак и т. д.), имевшие ограниченное применение, в настоящее время не используются в народном хозяйстве.

3.3. ЭФИРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ЛАКИ НА ИХ ОСНОВЕ

Целлюлоза относится к группе высших полисахаридов, являющихся природными высокомолекулярными соединениями. Молекулу целлюлозы, построенную из огромного числа звеньев моносахаридов, можно представить следующей формулой:

Целлюлоза является главной составной частью клеточных стенок растений и придает растительной ткани механическую прочность.

Чистая целлюлоза представляет собой волокнистое белое вещество без запаха, нерастворимое в органических растворителях, в водных растворах щелочей и в разбавленных минеральных кислотах. Подобно спиртам она вступает в химическое взаимодействие с концентрированными минеральными и органическими кислотами с образованием сложных эфиров. При нагревании в присутствии кислорода целлюлоза разлагается, не плавясь, уже при температуре 100 °С.

Химические производные целлюлозы, применяемые в лакокрасочной промышленности, представляют собой ее эфиры. Это твердые аморфные пленкообразующие вещества, способные образовывать при обычных температурах прочные покрытия из растворов в органических растворителях.

Эфиры целлюлозы подразделяются на простые и сложные. К простым эфирам целлюлозы относятся этилцеллюлоза, бензилцеллюлоза, метилцеллюлоза и карбоксиметилцеллюлоза. К сложным эфирам целлюлозы относятся нитрат и ацетат целлюлозы и смешанные эфиры — ацетобутират и ацетопропионат целлюлозы.

Классификация эфиров целлюлозы представлена на рис. 3.3.

3.3.1. Нитрат целлюлозы

В конце XIX века нитрат целлюлозы начали использовать для получения искусственного волокна и в качестве пленкообразующего вещества. По внешнему виду нитрат целлюлозы — волокнистое вещество белого или желтоватого цвета.

Сырьем для получения нитрата целлюлозы являются хлопок и древесина. Нитрование целлюлозы обычно проводят смесью азотной и серной кислот. При этом протекает ряд сложных химических реакций — этерификация гидроксильных групп, частичное омыление нитроэфиров кислотами нитрующей смеси и частичная деструкция цепей целлюлозы. В результате протекания этих реакций степень полимеризации снижается до 150—300, что способствует улучшению растворимости полученных продуктов при сохранении механических свойств. Температуру нитрования выбирают с таким расчетом, чтобы долю нежелательных процессов свести до минимума. Как правило, нитрование проводят при температуре 35—40 °С.

Этерификацию гидроксильных групп можно представить следующей схемой:

$$[C_6H_8O_3(OH)_2]_n + 2nHNO_3 \rightarrow [C_6H_8O_3(NO_2)_2]_n + 2nH_2O$$

Получить полный эфир целлюлозы (тринитрат целлюлозы) пока практически не удалось.

Степень нитрования зависит в бо́льшей степени от содержания воды в нитрующей смеси, чем от соотношения азотной и серной кислот. Понижение концентрации нитрующей смеси способствует уменьшению числа этерифицированных гидроксильных групп.

В зависимости от содержания азота в нитрате целлюлозы различают следующие продукты: коллоксилин (содержание азота 11—12%); пироколлодий (содержание азота 12—12,5%) и пироксилин (содержание азота 12,5—13,5).

С увеличением содержания азота в нитрате целлюлозы возрастает его способность взрываться. Для снижения взрывоопасности коллоксилин обычно пропитывают этанолом.

В лакокрасочной промышленности обычно используют коллоксилин, который растворяется в кетонах, сложных эфирах, циклогексаноне; спирты вызывают лишь его набухание.

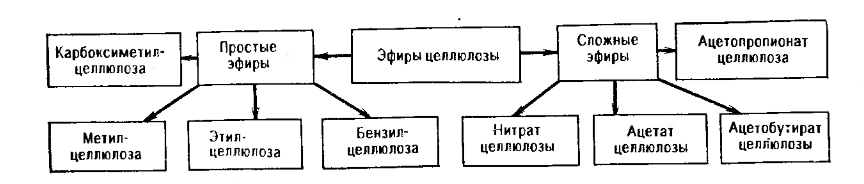


Рис. 3.3. Классификация эфиров целлюлозы

Ниже приведены области применения коллоксилина различных марок:

Марка коллоксилина	Вязкость, град. Энглера	Применение
Высоковязкнй (ВВ)	1,9—2,2	Кожевенные и изоляционные лаки
Средневязкий (СВ)	1,31—1,89	Лаки по дереву, клен
Низковязкий (НВ)	1,11—1,30	Лаки для грунтов, шпатлевок
Весьма низковязкий (ВНВ)	1,03—1,10	Лаки по металлу. автоэмали
Полусекундной вязкоств (ПСВ)	0,98—1,02	Лаки для мебели, бумаги

Низковязкий коллоксилин, обладая лучшей растворимостью, образует растворы с большим содержанием нелетучих веществ. Однако он не может быть рекомендован в качестве пленкообразующего вещества в тех случаях, когда требуются высокая прочность и долговечность покрытия. К достоинствам низковязкого коллоксилина следует отнести бесцветность его растворов.

Нитрат целлюлозы без добавок образует обратимые покрытия с невысокими адгезией, эластичностью и глянцем. Для улучшения перечисленных свойств нитрат целлюлозы пластифицируют мономерными и полимерными эфирами алифатических и ароматических кислот, а также невысыхающими растительными маслами.

При добавлении к нитрату целлюлозы синтетических полимеров, способных к образованию сетчатых структур и совмещающихся с нитратом целлюлозы, можно получать необратимые покрытия. Таким образом, ассортимент нитролаков и области их применения могут быть расширены.

Покрытия на основе нитрата целлюлозы отличаются твердостью, эластичностью, атмосферостойкостью, бензо- и маслостойкостью. Эти свойства определяют и области применения нитролаковых материалов. Их используют для окраски грузовых и легковых автомобилей, металлорежущих станков, деталей, приборов, изделий из древесины (мебель, футляры для радиоприемников и телевизоров, карандаши и т. п.), литых деталей в тракторо- и машиностроении.

Лаки, наносимые по металлу, обычно содержат 20—50% (масс.) алкидных, феноло- и аминоформальдегидных олигомеров, выполняющих роль модификаторов и пластификаторов. Для получения высокоэластичных покрытий (например, по коже или древесине) пластификация осуществляется введением в рецептуру лака дибутилфталата или касторового масла.

Выпускаются также лаки на нитрате целлюлозы без модификаторов, называемые *цапонлаками.* Эти материалы характеризуются низким содержанием нелетучих веществ (8—10%),

поэтому находят ограниченное применение — в тех случаях, когда требуется получение тонкослойного покрытия.

Хотя модификация нитратцеллюлозных лаков способствует увеличению содержания нелетучих веществ, все же не удается создать материалы с 40—60%-ной концентрацией сухого вещества, что препятствует более широкому применению нитратцеллюлозных материалов.

Вследствие плохой адгезии к металлам нитратцеллюлозные материалы наносят на предварительно загрунтованные поверхности. После высыхания образуются полуматовые покрытия, которые полируют для получения зеркального глянца.

По сравнению с другими лакокрасочными материалами нитратцеллюлозные материалы обладают повышенной горючестью и взрывоопасностью.

3.3.2. Ацетаты целлюлозы

Ацетат целлюлозы получают путем каталитического ацетилирования целлюлозы уксусным ангидридом. При этом образуется триацетат целлюлозы:

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + 3_n(CH_3CO)_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow [C_6H_7(OCOCH_3)_3]_n + 3nCH_3COOH\,.$$

С уменьшением степени этерификации увеличивается растворимость ацетата целлюлозы, поэтому в лакокрасочной промышленности используется диацетат, получаемый в результате частичного омыления ацетатных групп триацетата целлюлозы.

По внешнему виду триацетат целлюлозы — аморфный порошок белого цвета с температурой плавления около 300 °С. Ацетат целлюлозы трудно воспламеняется и почти не горит. Покрытия на его основе менее водостойки, чем покрытия на основе нитрата целлюлозы, и быстро стареют. Плохая совместимость с пластификаторами и другими пленкообразующими веществами ограничивает его применение в лакокрасочной промышленности.

Ацетобутират целлюлозы представляет собой смешанный эфир уксусной и масляной кислот, получаемый в результате взаимодействия целлюлозы с уксусной и масляной кислотами. В отличие от ацетата целлюлозы он хорошо совмещается со многими пластификаторами, в частности с алкидными смолами, поливинилацетатом, акрилатами и др. По внешнему виду это волокнистый или кусковой материал. Ацетобутират целлюлозы хорошо растворим во многих растворителях. Присутствие бутиральных групп придает эфиру повышенную термостойкость (температура размягчения 230 °С).

Ацетобутират целлюлозы применяют в производстве лаков для получения свето-, тепло- и атмосферостойких покрытий. Его используют в производстве изоляции для электрических кабелей, подвергаемых действию смазочных масел и повышенных температур.

3.3.3. Простые эфиры целлюлозы

Простые эфиры целлюлозы получают при взаимодействии целлюлозы с алкил- или арилхлоридами в щелочной среде:

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + 3_nRCl \xrightarrow{NaOH} [C_6H_7O_2(OR)_3]_n + 3nNaCl + 3nH_2O.$$

Эта реакция необратима, поэтому степень этерификации можно регулировать только соотношением исходных компонентов. В технологии лакокрасочных материалов используют этил-, бензил-, метил- и карбоксиметилцеллюлозу.

Этилцеллюлоза получается при взаимодействии целлюлозы с этилхлоридом в щелочной среде. По внешнему виду этилцеллюлоза — порошок белого цвета, растворимый в ароматических углеводородах, ацетатах, хлорированных углеводородах; набухает в спиртах. Ценным свойством этилцеллюлозы является хорошая совместимость с различными пленкообразующими веществами и пластификаторами (дибутилфталат, диэтилфталат, трикрезилфосфат, трифенилфосфат).

Этилцеллюлоза обладает высокой химической стойкостью, тепло- и морозостойкостью. Покрытия на ее основе характеризуются высокой механической прочностью. Благодаря перечисленным свойствам этилцеллюлоза долгое время использовалась в производстве щелочестойких лаков. Однако в связи с появлением синтетических смол с более ценными свойствами области применения этилцеллюлозы несколько сузились. В основном она находит применение для изготовления кабельных лаков.

Бензилцеллюлоза получается при воздействии на целлюлозу бензилхлорида в щелочной среде. По внешнему виду бензилцеллюлоза — зернистый порошок желтоватого цвета, растворимый в большинстве растворителей, кроме бензина, этанола и тетрахлорида углерода.

Покрытия на основе бензилцеллюлозы характеризуются наибольшей по сравнению с другими эфирами целлюлозы адгезией, высокой водостойкостью и щелочестойкостью. К недостаткам следует отнести высокую пластичность, сравнительно низкую температуру размягчения и достаточно высокую стоимость. Все это ограничивает области применения бензилцеллюлозы. Преимущественно ее используют в производстве электроизоляционных лаков и лаков для пропитки бумаги.

Метилцеллюлозу получают, воздействуя метилхлоридом на целлюлозу в щелочной среде. Особенностью метилцеллюлозы является ее способность растворяться в воде при содержании метоксильных групп 27—32%. Это свойство метилцеллюлозы позволяет применять ее в производстве водных лакокрасочных материалов. Растворимость метилцеллюлозы в воде возрастает с уменьшением температуры; при нагревании ее водных растворов выпадает гелеобразный осадок.

Карбоксиметилцеллюлоза получается при взаимодействии щелочной целлюлозы с монохлоруксусной кислотой:

$$[C_6H_7(OH)_3]_n + n\,ClCH_2COOH + n\,NaOH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow [C_6H_7O_2(OH)_2-O-CH_2COOH]_n + n\,NaCl + n\,H_2O.$$

По внешнему виду карбоксиметилцеллюлоза — порошкообразный или волокнистый материал. С увеличением содержания ацетильных групп возрастает растворимость карбоксиметилцеллюлозы в воде.

Карбоксиметилцеллюлоза является поверхностно-активным веществом и играет роль эмульгатора при получении полимеров эмульсионным способом. Ее применяют также в качестве загустителя и стабилизатора эмульсий и клеев. В больших масштабах карбоксиметилцеллюлоза применяется в производстве моющих средств. На основе монокарбоксиметилцеллюлозы выпускают строительные водорастворимые краски, способные образовывать необратимые покрытия при воздействии солей поливалентных металлов.

3.4. БИТУМЫ

Битумы представляют собой смолообразные вещества черного цвета — смесь асфальтов, углеводородных смол, а также продуктов их окисления и полимеризации. Различают природные и искусственные битумы. К природным битумам относятся ископаемые продукты: асфальты, асфальтиты, асфальтовые породы, которые в свою очередь различают по месту добычи. Из искусственных битумов наиболее распространены нефтяные битумы и в меньшей степени — сланцевые.

По способу получения различают следующие виды искусственных битумов:

остаточные битумы — остатки после прямой перегонки нефти (мазуты, гудроны, полугудроны);

крекинговые битумы — продукты крекинга нефти;

экстракционные битумы — продукты экстракции растворителями;

окисленные битумы — продукты окисления нефти или остаточных битумов кислородом, паровоздушной смесью, серой, селеном.

Особую группу искусственных битумов составляют пек и: каменноугольные (доменные, коксовые, газовые и др.), буроугольные, торфяные, древесные и жировые (глицериновые, стеариновые и др.).

В лакокрасочной промышленности применяют природные и искусственные битумы группы «специальные».

Получение, состав и свойства битумов. Получение природных битумов сводится к их сортировке на месте добычи и извлечению из породы асфальтов. Искусственные нефтяные битумы получают высокотемпературным окислением нефти, остаточных гудронов или полугудронов. Сланцевые битумы получают из природного сланцевого асфальта путем термообработки или окисления сланцевых масел, либо экстракцией растворителями. Пеки получают при переработке различных органических веществ методами пиролиза, крекинга и др.

Источники получения битумов мало влияют на их химический состав. Для всех битумов общими являются следующие компоненты: углеводороды (минеральные масла), углеводородные смолы, продукты их полимеризации, продукты интенсивного окисления битумов (асфальтогеновые кислоты, которые могут присутствовать в битумах в свободном состоянии и в виде их ангидридов и лактонов). Ниже приведен примерный состав битумов:

Компонент	Содержание, % (масс.)
Минеральные масла	44(66)
Смола	32(16)
Асфальтены	16(15)
Асфальтогеновые кислоты и другие органические продукты	5(3)

* Без скобок приведены данные для природных, в скобках — для нефтяных битумов.

В табл. 3.2 приведены некоторые характеристики компонентов, входящих в состав битумов.

При получении битумов и их старении непрерывно происходят процессы превращения одних компонентов в другие.

Последовательность основных процессов образования битумов можно изобразить следующей схемой:

Углеводороды $\longrightarrow$ Смолы $\longrightarrow$ Асфальтены $\longrightarrow$ Асфальтогеновые кислоты

При увеличении содержания асфальтенов повышаются твердость и температура плавления битумов. Смолы в свою очередь повышают пластичность и прочность; минеральные масла снижают вязкость и понижают способность к отверждению покрытий, но улучшают растворимость.

Таблица 3.2. *Характеристика основных компонентов битумов*

Компоненты	Средняя молекулярная масса	Плотность, кг/м³	Агрегатное состояние	Цвет
Минеральные масла	100—500	600—1000	Вязкие жидкости	Светло-желтый
Смолы	300—1000	1000—1100	Твердые легкоплавкие продукты	Желтый, бурый
Асфальтены	2000—6000	1100—1150	Твердые неплавкие продукты	От бурого до черного

Битумные лаки получают растворением битумов или их смесей с маслами в среде органических растворителей.

Недостатком битумных лаков является их невысокая стабильность. В процессе хранения происходит их желатинизация, особенно при высоком содержании асфальтенов. Если в качестве растворителей используются ароматические углеводороды, удается получить более стабильные лаки.

Применение битумов. Лаки на основе битумов при обычной температуре в течение 2—8 ч образуют обратимые покрытия. Их используют для нанесения консервационных покрытий на металлические изделия на время хранения, а также для антикоррозионной защиты подводной части судов и портовых сооружений. Недостатками таких покрытий являются низкая свето- и термостойкость.

Битумно-масляные лаки нашли применение в производстве покрытий горячей сушки, обладающих высокими водостойкостью, атмосферостойкостью и электроизоляционными свойствами.

Широко используются битумы в сочетании с синтетическими пленкообразователями: маслорастворимыми фенолоформальдегидными, эпоксидными и полиуретановыми олигомерами. При этом битумы придают покрытиям водо- и термостойкость при сохранении высоких физико-механических и адгезионных свойств, присущих синтетическим олигомерам. На основе битумов готовят также различные мастики, компаунды и другие материалы.

3.5. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ПО ТЕХНИКЕ БЕЗОПАСНОСТИ

Все пленкообразующие вещества на основе природных соединений и продуктов их переработки горючи, а нитрат целлюлозы является взрывчатым веществом. Поэтому при работе с этими материалами необходимо строго соблюдать правила взрывобезопасности и противопожарной техники.

При обработке растительных масел нагревать их следует по возможности медленно во избежание сильного вспенивания и выброса масла из аппарата при наличии в масле следов воды. При оксидации масел на 1 т продукта образуется до 200 м³ загрязненных газовых выбросов. Очистка их производится в таких же установках, как при получении алкидных олигомеров (см. гл. 2).

Цехи по производству лакокрасочных материалов на основе нитрата целлюлозы должны быть оснащены специальными средствами пожаротушения помимо принятия обычных мер противопожарной безопасности.

Для снижения взрывоопасности коллоксилина его пропитывают спиртом. При соприкосновении с огнем он сгорает без взрыва, но после испарения спирта или замораживания способность коллоксилина взрываться восстанавливается.

В помещении, в котором хранится и дозируется коллоксилин, пол выполняется из асфальта и должен все время поддерживаться во влажном состоянии. Отопление должно быть воздушным, освещение — наружным.

Нельзя допускать скопления коллоксилиновой пыли на стенах и полу. Коллоксилин фасуют в переносные алюминиевые контейнеры, при вскрытии которых и выгрузке из них продукта необходимо пользоваться инструментом из цветных металлов во избежание искрообразования. В том случае, когда коллоксилин растворяют при 30—50 °С, в рубашку смесителя подают горячую воду, а не пар для предотвращения возможного воспламенения пыли коллоксилина, оседающей на поверхности рубашки смесителя и трубопровода.

Контрольные вопросы

1. Влияние химического строения жирнокислотных остатков триглицеридов на способность растительных масел к пленкообразованию.
2. Способы улучшения пленкообразующей способности растительных масел.
3. Объяснить, почему смешанные сиккативы (например, свинцово-марганцевые) более эффективны по сравнению с индивидуальными сиккативами.
4. Объяснить, почему эфиры канифоли образуют более водостойкие покрытия, чем необработанная канифоль.

ГЛАВА 4

ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ВОДНОЙ ОСНОВЕ

Возросшие требования к охране окружающей среды и усиление контроля за газовыми выбросами промышленных предприятий обусловили необходимость изменения ассортимента лакокрасочной продукции с целью расширения выпуска экономичных и

менее вредных в экологическом отношении лакокрасочных материалов. К ним относятся, в частности, пленкообразующие системы на водной основе. В настоящее время доля лакокрасочных материалов на водной основе в общем выпуске лакокрасочной продукции некоторых промышленно развитых стран составляет 20—30%.

4.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛАХ НА ВОДНОЙ ОСНОВЕ

В традиционных лакокрасочных материалах около 50% от массы материала составляют органические растворители, которые безвозвратно теряются при получении покрытий. Токсичность большинства из них и пожаро- и взрывоопасность обусловливают необходимость устройства мощных вентиляционных систем в окрасочных цехах и дополнительных установок для очистки газовых выбросов в окружающую среду.

Одним из способов решения проблемы исключения органических растворителей из рецептур лакокрасочных материалов является создание водных пленкообразующих систем.

Использование лакокрасочных материалов на водной основе позволяет экономить на стоимости безвозвратно теряемых растворителей, устройства вентиляции и проведении мероприятий по технике безопасности. Применение таких материалов дает ряд преимуществ, главными из которых являются:

1) возможность окраски влажных деталей или окраски при повышенной влажности воздуха;

2) использование специфического для водных систем способа окраски — электроосаждения;

3) безвредность и меньшая трудоемкость процесса отмывки оборудования.

Лакокрасочные материалы на водной основе можно разделить на две группы: вододисперсионные пленкообразующие системы, представляющие собой эмульсию пленкообразователя в воде, и водорастворимые пленкообразующие системы, представляющие собой водный раствор пленкообразователя.

Водные лакокрасочные материалы того и другого вида имеют сравнительно высокое поверхностное натяжение, что диктует необходимость специальной подготовки металла под окраску для обеспечения равномерности покрытия и хорошей его адгезии.

Диспергирование красок при их получении затруднено, что обусловлено смачиванием пигментов водой. К недостаткам водных материалов следует отнести также необходимость более жестких режимов сушки покрытий на основе пленкообразующих водных систем растворного типа по сравнению с сушкой пленкообразователей, растворимых в органических растворителях. Водные пленкообразующие системы эмульсионного типа сравнительно мало стабильны и неморозостойки, что дает возможность применять их только в теплое время года.

Однако перечисленные недостатки не снижают ценности этих лакокрасочных материалов, тем более что во многих странах и в Советском Союзе проводятся интенсивные научные исследования с целью устранения этих недостатков и расширения областей применения лакокрасочных материалов на водной основе.

4.2. ВОДОЭМУЛЬСИОННЫЕ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИЕ СИСТЕМЫ

Первыми водными составами, используемыми для получения защитных покрытий, были вододисперсионные краски на основе натурального и синтетического латексов. Их стали применять в 40-х годах текущего столетия за рубежом.

Успехи в области эмульсионной полимеризации и исследований коллоидно-химических свойств полимерных дисперсий и механизма пленкообразования позволили значительно расширить как ассортимент, так и области применения водоэмульсионных лакокрасочных материалов.

В технологии вододисперсионных пленкообразователей широко используют латексы гомо- и сополимеров винилацетата, винилхлорида, этилена, акрилатов, стирола и некоторых других мономеров. Такие водные дисперсии полимеров называют синтетическими.

Различают также искусственные дисперсии, получаемые эмульгированием олигомеров при температуре выше их температуры размягчения либо растворов олигомеров или полимеров (иногда с последующей отгонкой растворителей). Пленкообразователями в таких дисперсиях могут быть как перечисленные выше олигомеры и полимеры, так и алкиды, эпоксиды, полиуретаны, битумы, высыхающие масла и др.

4.2.1. Основные технологические характеристики полимерных дисперсий

Качество водоэмульсионных пленкообразующих систем и возможности их использования в производстве лакокрасочных материалов определяются следующими свойствами: устойчивостью, пленкообразующей способностью, поверхностным натяжением, реологическими характеристиками (вязкость, тиксотропия), содержанием нелетучих веществ.

Устойчивость. В производстве водоэмульсионных лакокрасочных материалов используют дисперсии лиофобного типа, т. е. такие, в которых полимер (дисперсная фаза) практически не имеет сродства к воде: не растворяется в ней и заметно не набухает. Такие дисперсии неустойчивы: они быстро расслаи-

ваются. Различают кинетическую и агрегативную устойчивость.

Агрегативно неустойчивые дисперсии в качестве пленкообразующих систем не используются или подвергаются предварительной стабилизации.

Стабилизацию водных эмульсий полимеров осуществляют путем введения в систему поверхностно-активных веществ (ПАВ) ионогенного (соли алкилкарбоновых кислот, алкилсульфаты, четвертичные аммониевые соединения) и неионогенного типа (алкил- и арилпроизводные полиоксиэтилена; алкил- и ариловые эфиры).

Эмульсии, стабилизированные ионогенными ПАВ, теряют агрегативную устойчивость при добавлении некоторых смешивающихся с водой неэлектролитов (спирты, ацетон и др.) и электролитов. Интенсивность коагулирующего воздействия электролитов возрастает с увеличением заряда коагулирующего иона.

При стабилизации эмульсий неионогенными ПАВ электролиты не оказывают коагулирующего действия. Однако такие дисперсии склонны к коагуляции при нагревании.

Агрегативная устойчивость водной дисперсии полимера сильно зависит от степени насыщенности границы глобулы полимера — вода молекулами ПАВ, которая варьируется в процессе получения латекса в зависимости от его технического назначения. Водные эмульсии, используемые в производстве лакокрасочных материалов, подвергаются значительным механическим воздействиям, в результате которых увеличивается число контактов частиц дисперсной фазы (полимера). В том случае, когда поверхности этих частиц будут плохо «защищены» молекулами ПАВ, может произойти коагуляция за счет слипания частиц по «оголенным» участкам их поверхности.

Установлено, что если поверхность глобул полимера насыщена ПАВ более чем на 60%, такой латекс может быть использован в производстве красок.

Агрегативная устойчивость водных эмульсий полимера при замораживании может уменьшаться. При охлаждении эмульсии ниже 0°C происходит образование кристаллов льда воды, образующей дисперсионную среду. Поскольку при замерзании объем воды увеличивается, кристаллы начинают сдавливать дисперсные частицы. До тех пор, пока адсорбционные оболочки ПАВ не разрушаются, эмульсия сохраняет агрегативную устойчивость и после размораживания. В том случае, когда молекулы ПАВ способны удерживать воду даже при очень низких температурах, прочность адсорбционных оболочек ПАВ сохраняется.

Пленкообразующая способность. Формирование покрытия из водной эмульсии происходит в результате ее коагуляции на подложке. Обычно это происходит в процессе удаления воды из тонкого слоя эмульсии.

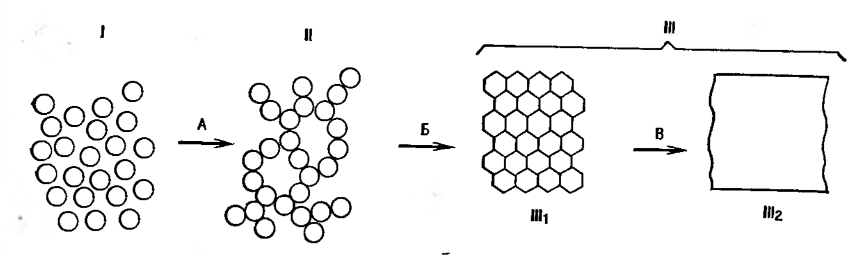


Рис. 4.1. Схема процесса пленкообразования из эмульсии полимера при испарении воды:

I — исходная эмульсия; *II* — промежуточный гель; *III* — пленка; *А* — стабилизация; *Б* — синерезис; *В* — аутогезионные процессы

На первом этапе происходит увеличение объемного содержания полимера в слое и сближение частиц дисперсной фазы. После испарения основного количества воды образуется промежуточный гель (рис. 4.1). При этом глобулы еще окружены адсорбционно-гидратными оболочками и укладываются в наиболее компактные структуры.

На втором этапе происходит сжатие (синерезис) промежуточного геля, сопровождающееся дальнейшим удалением воды и разрушением адсорбционно-гидратных оболочек ПАВ. В результате происходит деформация глобул, и они постепенно приходят в более тесный контакт друг с другом. Если деформируемость частиц полимера невелика, межфазная граница может не исчезнуть полностью.

На третьей стадии пленкообразования происходит полная ликвидация физических границ между полимерными частицами. Этот процесс становится возможным только при условии сегментальной подвижности молекул полимера. Диффузия макромолекулярных сегментов через межглобулярное пространство определяется его строением и температурой процесса. Обычно звенья полимеров приобретают подвижность при температуре выше температуры стеклования.

Таким образом, водная эмульсия полимера может рассматриваться как пленкообразующая система в том случае, когда пленкообразование возможно при температуре около или выше температуры стеклования. При невыполнении этого условия приходится вводить в систему различные добавки (пластификаторы, растворители, мягчители), способствующие увеличению сегментальной подвижности полимера.

Пленкообразующая способность водных эмульсий полимеров обычно характеризуется минимальной температурой пленкообразования (МТП). Для многих вододисперсионных материалов МТП$\leqslant$5°C.

Поверхностное натяжение определяет смачивание дисперсией подложки при нанесении покрытия и частичек пигментов в про-

цессе их диспергирования в производстве красок, эмалей и грунтовок.

Поверхностное натяжение эмульсий полимеров зависит от природы и содержания ПАВ.

Содержание нелетучих веществ. С экономической точки зрения транспортировка малоконцентрированных эмульсий невыгодна. Такие эмульсии с трудностями перерабатываются в лакокрасочные материалы, от которых обычно требуется высокое содержание нелетучих веществ. Однако эмульсии с высокой концентрацией дисперсной фазы малоустойчивы. С учетом этих соображений в лакокрасочном производстве обычно используются эмульсии с содержанием нелетучих веществ от 30 до 55%.

4.2.2. Влияние компонентов полимерных дисперсий на их свойства

Выбор состава полимерной части водной эмульсии определяется целевым назначением покрытия. Специфическая задача составления рецептуры пленкообразующей эмульсионной системы заключается в таком подборе добавок, при котором эмульсия обладает достаточной стабильностью, хорошими технологическими свойствами (пленкообразующая способность, поверхностное натяжение и др.).

Как уже говорилось, пленкообразующая способность дисперсии в значительной степени обусловлена сегментальной подвижностью молекул полимера. С целью обеспечения этого условия в рецептуру вводят пластификаторы и так называемые коалесцирующие добавки.

Различие между ними заключается в том, что пластификаторы остаются в пленке после окончания ее формирования, а коалесцирующие добавки обеспечивают пластификацию только во время пленкообразования и испаряются из пленки в процессе ее формирования или в начальный период эксплуатации покрытия.

В качестве коалесцирующих добавок широкое применение получили гликолевые эфиры, например монометиловый эфир этиленгликоля (метилцеллозольв), моноэтиловый эфир этиленгликоля (этилцеллозольв), моноэтиловый эфир диэтиленгликоля (карбитол) и некоторые технические продукты, являющиеся отходами других производств. Содержание коалесцирующих добавок в дисперсии составляет 2—4%, в то время как доля пластификатора может достигать 40% от массы полимера.

Коалесцирующие добавки обусловливают понижение температуры замерзания воды и являются весьма эффективными средствами увеличения подвижности молекул полимера. Однако их применение не исключает использование пластификаторов. Так, при правильном подборе пластификаторов и коалесцирующих добавок обеспечивается получение покрытий с заданным комплексом физико-механических свойств из немодифицированных полистирола и поливинилхлорида, сегментальная подвижность макромолекул которых сравнительно невелика.

Водные эмульсии полимеров содержат поверхностно-активные вещества, стабилизирующие дисперсию. Но в процессе

формирования покрытия они могут препятствовать коалесценции (слипанию) частиц полимера. Поэтому необходимо подбирать ПАВ, совмещающиеся с полимером после отверждения пленки, что облегчает ликвидацию межфазной границы в процессе пленкообразования. Этим требованиям в большей степени отвечают ионные поверхностно-активные вещества.

4.2.3. Применение водных дисперсий полимеров

На основе водных дисперсий различных сополимеров винилацетата, винилхлорида, этилена, а также акриловых сополимеров готовят краски, используемые в строительстве. Их можно наносить по штукатурке, бетону, дереву, картону и другим пористым материалам.

Водные полимерные эмульсии долгое время не находили применения в производстве красок по металлу из-за их некоторой коррозионной активности. Сравнительно недавно наметились перспективы использования акриловых сополимеров для нанесения покрытий по металлу. Их перспективность по сравнению с другими вододисперсионными материалами объясняется более высокими адгезией, водостойкостью и незначительным изменением свойств при увлажнении. Для снижения коррозионной активности водной эмульсии в состав краски вводят различные ингибирующие коррозию добавки, в том числе и пигменты.

Наряду с синтетическими латексами широко используются так называемые *искусственные дисперсии*, получаемые эмульгированием уже готового олигомера или полимера. Основным преимуществом таких пленкообразователей является широкая сырьевая база: искусственные водные дисперсии можно получать из поликонденсационных и природных полимеров, а также растительных масел.

Одним из самых распространенных лакокрасочных материалов водоэмульсионного типа являются *эмульсии растительных масел*. Они применяются в производстве художественных красок, различных красок по дереву; водные дисперсии масел, модифицированных стиролом, используются в строительстве.

В производстве строительных красок используются водные эмульсии битумов, эпоксидов, уретанов. Так, например, эпоксидные водоэмульсионные материалы применяют для отделки жилых комнат, ванн, душевых; уретановые олигомеры — для получения глянцевых покрытий полов.

Искусственные дисперсии полимеров с успехом можно применять для получения красок, наносимых по металлу. Так, битумные водные эмульсии образуют стойкие защитные покры-

тия оцинкованных стальных кровель, некоторые из них можно наносить даже по ржавой поверхности.

На основе эпоксидных олигомеров также готовят водные эмульсии, пригодные для нанесения по металлу.

В покрытиях по древесине широко используются искусственные дисперсии битумов и различных полимеров эфиров целлюлозы.

Алкидные олигомеры в водных дисперсиях обычно используются в смеси с другими полимерами (полиакрилаты, сополимеры винилацетата и т. п.). Они входят в состав лакокрасочных материалов, наносимых методом электроосаждения.

В роли модификаторов полиакрилатных и поливинилацетатных дисперсий можно использовать дисперсии эпоксидов, уретанов, амино- и фенолоформальдегидных олигомеров.

Для покрытий по коже обычно используют вододисперсионные краски на основе уретановых олигомеров и эфиров целлюлозы.

4.3. ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ПЛЕНКООБРАЗОВАТЕЛИ

4.3.1. Особенности строения водорастворимых олигомеров

Работы в области синтеза и применения водорастворимых полимеров в нашей стране были начаты в 1961 г.

Основная масса водорастворимых пленкообразующих веществ, используемых в производстве, относится к конденсационным полимерам. Полимеризационные полимеры наиболее широко применяются в производстве водных эмульсий.

Растворимость полимеров в воде обусловлена достаточным содержанием полярных групп в основной или боковой цепи. Полярные группы могут быть неионогенные (—OH; —O—; $-NH_2$; —CONH—; $-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}H-$) и ионогенные ($-SO_3H-$; —COOH; —COONa, $-NR_2HX$ и т. д.). При растворении в воде полимеров, содержащих в макромолекулах неионогенные полярные группы, взаимодействие их с водой обусловлено в основном диполь-дипольным взаимодействием и образованием водородных связей. В том случае, когда макромолекула содержит ионогенные полярные группы, реализуется и ион-дипольное взаимодействие. Поэтому ионогенные группы в большей степени способствуют растворимости полимера в воде.

Полимеры, содержащие ионогенные группы, называют полиэлектролитами. Полимеры, содержащие карбоксильные и сульфатные гидрофильные группы, обладают свойствами высокомолекулярных кислот (полианионы). Они растворяются преимущественно в водно-щелочных растворах при $pH \geqslant 7$. Содержащие аминогруппы полимеры ведут себя как высокомолекулярные основания (поликатионы); они хорошо растворяются в водно-кислотных растворах при $pH \leqslant 7$. Такие полимеры являются полиэлектролитами. Неионогенные олигомеры практически не используются как самостоятельные пленкообразователи, их чаще применяют для модифицирования или отверждения других полимерных материалов. Более широко применяются полианионные пленкообразователи. Термопластичные полимеры практически не используются в производстве водорастворимых материалов, так как для обеспечения требуемых защитных свойств покрытия они должны иметь высокую молекулярную массу, что не дает возможности получать достаточно концентрированные растворы. Высокое содержание свободных функциональных групп в пленке обусловливает низкую водостойкость покрытия.

Для достижения высокой водостойкости покрытия в процессе пленкообразования необходимо обеспечить наиболее полное расходование функциональных групп на образование поперечных связей.

Первоначальная молекулярная масса термореактивных полимеров может быть невысока; при образовании сетчатой структуры молекулярная масса возрастает. Поскольку в этом процессе участвуют функциональные группы, стойкость покрытий к воздействию воды возрастает. Наличие свободных функциональных групп в молекулах полимера дает возможность проводить его модифицирование. Вследствие этого водорастворимые материалы могут включать растворы нескольких полимеров с различными функциональными группами, способными к химическому взаимодействию. Отверждение этих материалов происходит только при высоких температурах.

Большинство полимеров конденсационного типа растворяется в водной среде при условии небольшой степени поликонденсации и наличия некоторого количества органического растворителя (спирта, эфира).

4.3.2. Алкидные водорастворимые олигомеры

Алкидные водорастворимые олигомеры отличаются от органорастворимых меньшей степенью конденсации и, следовательно, большим содержанием концевых карбоксильных групп. Они характеризуются высокими значениями кислотного (50—80) и гидроксильного (150—200) чисел. Наличие карбоксильных групп обусловливает не только легкую растворимость полиэфира в воде, но и более быстрое отверждение покрытия по сравнению с алкидными гидроксильными группами.

Если для синтеза полиэфира используют дикарбоновые кислоты, то он растворяется в воде при использовании многоатом-

ного спирта. Наиболее часто для этих целей применяют пентаэритрит:

$$\cdots-O-CH_2-\underset{CH_2OCOR}{\overset{CH_2OH}{C}}-CH_2-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-NH(C_2H_5)_3$$

Нейтрализация концевой карбоксильной группы триэтиламином способствует улучшению растворимости полиэфира в воде.

Особенностью водорастворимых пентафталевых полиэфиров является склонность к гидролизу, возрастающая с повышением температуры и pH раствора. Для подавления гидролиза в растворы вводят некоторое количество смешивающегося с водой органического растворителя, а pH среды поддерживают на уровне не выше 7,5.

Использование для синтеза трех- и четырехосновных кислот дает возможность получить полиэфиры, хорошо растворяющиеся в воде и образующие стабильные водные растворы. При синтезе таких полиэфиров часть фталевого ангидрида обычно заменяют тримеллитовой и пиромеллитовой кислотой:

$$HOOC-C_6H_3(COOH)_2 \qquad (HOOC)_2C_6H_2(COOH)_2$$

тримеллитовая кислота — пиромеллитовая кислота

Вследствие высокой стоимости пиромеллитовой кислоты применение находит лишь тримеллитовая кислота, однако и ее стоимость намного превышает стоимость фталевого ангидрида. Большим преимуществом тримеллитовых полиэфиров является то, что при их использовании не требуется модификация маслами; требуется лишь подобрать соответствующий многоатомный спирт.

При использовании пленкообразующих водорастворимых алкидных олигомеров даже при жестких режимах сушки не удается получить покрытия высокого качества. Вследствие этого водорастворимые алкидные олигомеры обычно применяют в сочетании с другими водорастворимыми олигомерами и полимерами.

4.3.3. Фенолоформальдегидные водорастворимые олигомеры

Водорастворимые фенолоформальдегидные олигомеры в зависимости от строения макромолекул можно разделить на две группы:

1) низкомолекулярные олигомеры резольного типа (мономерные или димерные фенолоспирты);

2) карбоксилсодержащие фенолоформальдегидные олигомеры, растворимые в воде после обработки летучими азотистыми основаниями.

Фенолоспирты и олигомерные резольные олигомеры хорошо растворяются в воде благодаря небольшой молекулярной массе и более высокому содержанию метилольных групп. В качестве самостоятельных пленкообразующих веществ они не применяются, а используются в основном в качестве сшивающих агентов для карбоксилированных водорастворимых полимеров. Ниже представлено строение отвержденного полимера:

$$\text{полимер}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_2-C_6H_3(OH)-CH_2-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\text{полимер}$$

Водные растворы фенолоспиртов и олигомерных резольных смол обладают невысокой стабильностью, особенно в кислой среде и при повышенной температуре. Это обусловлено дальнейшим протеканием процесса поликонденсации и образованием нерастворимых продуктов. Наибольшей стабильностью обладают водные растворы при pH 7,3—7,6. При этерификации метилольных групп фенолоспиртов многоатомными спиртами стабильность их водных растворов повышается.

Более стабильные водные растворы образуют карбоксилированные резольные фенолоформальдегидные олигомеры. Их можно получить при взаимодействии замещенных фенолов с формальдегидом и салициловой кислотой $C_6H_4(OH)COOH$.

При нейтрализации карбоксильной группы аммиаком или триэтиламином олигомеры хорошо растворяются в воде.

Олигомеры на основе салициловой кислоты стабильны при хранении и обладают достаточно высокой реакционной способностью, что позволяет комбинировать их с другими пленкообразователями. Для введения карбоксильной группы в молекулу олигомера или фенолоспирта их обрабатывают монохлоруксусной кислотой. При этом образуется резолкарбоновая кислота по схеме:

$$HO-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-OH + ClCH_2COOH \xrightarrow{NaOH}$$

$$\rightarrow HO-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-O-CH_2COOH + NaCl + H_2O.$$

При обработке полученного соединения формальдегидом образуется олигомер следующего строения:

$$HO-C_6H_2(CH_2OH)_2-C(CH_3)_2-C_6H_4-O-CH_2COOH$$

Водорастворимые фенолоформальдегидные олигомеры широко применяют в производстве лакокрасочных материалов в основном в качестве модифицирующих добавок, поскольку при самостоятельном использовании фенолоформальдегидных олигомеров не удается получить эластичные покрытия.

4.3.4. Аминоформальдегидные водорастворимые олигомеры

Водорастворимые карбамидо- и меламиноформальдегидные олигомеры содержат метилольные группы, частично этерифицированные метанолом, гликолями или их моноэфирами.

Аминоформальдегидные олигомеры хорошо растворяются в воде и образуют достаточно устойчивые растворы в том случае, когда доля неэтерифицированных метилольных групп составляет не менее 10%. С увеличением степени этерификации олигомеры можно растворить в воде только при добавлении 5—6% спирта; при этом устойчивость раствора возрастает.

При выборе спирта для этерификации к нему предъявляются следующие требования: он должен растворять этерифицированный олигомер; для увеличения стабильности олигомера в водном растворе длина углеводородной цепи спирта должна быть достаточной; кроме того, спирт должен легко реагировать с метилольными группами и хорошо растворяться в воде.

Многоатомные спирты образуют растворимые в воде меламиноформальдегидные моноэфиры. Из-за низкой реакционной способности гидроксильных групп полиола (в данном случае гликоля) скорость отверждения таких олигомеров низка. Применение ненасыщенных спиртов (например, аллилового) дает возможность получать покрытия за счет окислительной полимеризации по двойным связям.

При увеличении длины алкильного радикала спирта растворимость олигомера в воде резко понижается. Обычно для модифицирования водорастворимых аминоформальдегидных олигомеров используют метанол, этанол и этилцеллозольв. Менее стабильные растворы образуют олигомеры, модифицированные этанолом.

Метоксилированные аминоформальдегидные олигомеры хорошо совмещаются с большинством водорастворимых пленкообразующих. Водные растворы олигомеров этого типа при pH<7 нестабильны из-за заметного гидролиза.

Водорастворимые карбамидо- и меламиноформальдегидные олигомеры применяются в сочетании с водорастворимыми алкидными, фенольными, эпоксидными олигомерами и малеинизированными маслами. Они играют роль сшивающих агентов в материалах горячей сушки. Алкидно-меламинные и алкидно-карбамидные олигомеры образуют растворы со сравнительно низкой стабильностью. Следует отметить, что стабильность растворов этих олигомеров в значительной степени зависит от природы нейтрализующего агента. Например, при использовании вторичных аминов и аммиака могут образоваться соединения, нерастворимые в воде. Поэтому более предпочтительно применять третичные амины, в частности триэтиламин.

Отверждение композиций на основе водорастворимых аминоформальдегидных олигомеров обусловлено способностью метилольных и метоксильных групп реагировать с гидроксильными, карбоксильными и аминными группами присутствующего в композиции другого пленкообразующего вещества.

4.3.5. Эпоксидные водорастворимые олигомеры

Эпоксидные водорастворимые олигомеры представляют собой эпоксиэфиры ионного и неионного типа.

Водорастворимые эпоксиэфирные олигомеры анионного типа могут быть получены при взаимодействии обычных органорастворимых эпоксидных олигомеров с водорастворимыми карбоксилсодержащими олигомерами и полимерами. Водорастворимость такого полимера обеспечивается за счет непрореагировавших карбоксильных групп.

Эпоксиэфирные пленкообразователи могут использоваться как самостоятельно, так и в сочетании с аминоальдегидными олигомерами. К их преимуществу можно отнести светлый цвет, который не влияет на цвет полученного покрытия.

Карбоксильные группы можно ввести в молекулу эпоксидного олигомера и другим путем: гидроксилсодержащий эпоксидный олигомер этерифицируют жирными кислотами высыхающих растительных масел, а затем проводят обработку малеиновым ангидридом.

Этерификацию гидроксильных групп проводят при 240 °С блочным или азеотропным методом. Эпоксиэфиры, полученные азеотропным методом, необходимо тщательно очищать от следов ксилола, поскольку при наличии даже 1% остаточного ксилола резко снижается способность смолы растворяться в воде. Малеинизацию проводят при 180—200 °С, причем количество малеинового ангидрида составляет 10% от массы жирных кислот. Образующиеся при этом полимеры растворяются в водном аммиачном растворе с добавлением бутилцеллозольва.

Водорастворимый эпоксиэфир может быть также получен, если провести этерификацию части гидроксильных групп (более 30%) эпоксидного олигомера фталевым ангидридом (или двухосновной кислотой), а остальных групп — жирными кислотами высыхающих масел. Конденсацию с фталевым ангидридом проводят при 165 °С до получения продукта с кислотным числом 40—60. Смола растворяется в смеси воды и бутилцеллозольва при нейтрализации карбоксильных групп триэтаноламином.

Водоразбавляемые эпоксидные олигомеры используют для приготовления грунтовок горячей сушки.

Неионогенные водорастворимые эпоксидные олигомеры являются продуктами поликонденсации гликолей с эпихлоргидрином:

$$HO-R-OH+Cl-CH_2-\underset{\diagdown O \diagup}{CH-CH_2}\xrightarrow{NaOH}$$

$$\rightarrow HO-R-O-CH_2-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2Cl\xrightarrow[-HCl]{NaOH}HO-R-O-CH_2-\underset{\diagdown O \diagup}{CH-CH_2}$$

Этот процесс осложняется тем, что гидроксильные группы промежуточных хлоргидриновых эфиров реагируют с эпоксидными группами с такой же скоростью, что и исходный гликоль. Это приводит к образованию разветвленных продуктов с высоким содержанием неомыляемого хлора и с пониженным содержанием эпоксидных групп.

Водорастворимые эпоксидные олигомеры такого типа обычно применяются как отвердители в композициях с другими пленкообразующими веществами.

4.3.6. Акриловые водорастворимые олигомеры

Акриловые сополимеры являются одним из наиболее перспективных видов водорастворимых полимеров. Покрытия на их основе обладают хорошими декоративными свойствами — блеском, низкой грязеемкостью, высокими защитными и механическими свойствами, присущими всем акриловым сополимерам.

В том случае, когда в качестве сополимеров взяты акриловая и метакриловая кислоты, образуется карбоксилсодержащий водорастворимый полимер, способный образовывать необратимое покрытие при введении отверждающих добавок других олигомеров.

При использовании в качестве сополимеров эфиров акриловой и метакриловой кислот, (мет)акриламида увеличивается растворимость сополимеров в воде и появляется способность к самоотверждению при повышенных температурах.

Особенностью акриловых сополимеров с глицидными группами ($-CH_2-\underset{\diagdown O \diagup}{CH-CH_2}$) является высокая реакционная способность, обусловливающая возможность модификации пленкообразователя и его сшивание при термоотверждении. Однако при этом снижается стабильность таких материалов при хранении. Так, жизнеспособность некоторых лаков на основе акриловых сополимеров с глицидными группами составляет всего 4—6 ч.

Контрольные вопросы

1. Достоинства и недостатки лакокрасочных материалов на водной основе, их экологическая характеристика.
2. Объяснить разницу между кинетической и агрегативной устойчивостью водных эмульсий полимеров.
3. Влияние механических и температурных (нагревание, замораживание) воздействий на агрегативную устойчивость водных полимерных эмульсий.
4. Как влияет остаточный эмульгатор на процесс пленкообразования полимера из латекса?
5. Объяснить разницу между пластификатором и коалесцирующими добавками.
6. Особенности химического строения водорастворимых полимеров.
7. Особенности пленкообразования водорастворимых полимеров.
8. Написать реакцию образования водорастворимого эпоксидного олигомера при взаимодействии исходного эпоксида с жирными кислотами высыхающего растительного масла и с малеиновым ангидридом.

Раздел II

ПИГМЕНТЫ И НАПОЛНИТЕЛИ

Пигментами (неорганическими и органическими) называют высокодисперсные вещества, нерастворимые в дисперсионных средах (воде, органических растворителях, олифах, лаках) и обладающие ценным комплексом химических, физических и технологических свойств, позволяющим использовать их для получения защитных и декоративных лакокрасочных покрытий различного назначения.

Пигменты могут быть белыми, черными, серыми (ахроматическими, неокрашенными) и цветными (хроматическими, окрашенными). Их относят к красящим веществам, способным передавать свою окраску другим веществам или телам. К красящим веществам относятся также и красители — органические соединения, обладающие цветом. В отличие от пигментов красители избирательно растворяются в воде и органических средах и в основном используются для окрашивания различных волокон и тканей.

Пигменты применяют в лакокрасочной промышленности для изготовления красок, эмалей, грунтовок, шпатлевок и других пигментированных материалов, а также для окраски изделий в массе (строительные материалы, пластмассы, резина и др.). Не-

которые пигменты используют также в парфюмерии, бумажной, фармацевтической промышленности и других отраслях.

Наполнители представляют собой белые (или слабоокрашенные) неорганические соединения. В водных красках они могут использоваться как пигменты. В полимерных пленкообразующих системах наполнители применяют только в сочетании с неорганическими и органическими пигментами.

ГЛАВА 5

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПИГМЕНТЫ

Основную массу пигментов, применяемых в лакокрасочной промышленности, составляют неорганические пигменты.

5.1. РОЛЬ ПИГМЕНТОВ В ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЯХ

Введение пигментов в лакокрасочные материалы дает возможность не только регулировать декоративные и оптические свойства покрытий, но и другие важнейшие показатели последних: деформационно-прочностные, изолирующие, противокоррозионные, адгезионную прочность и т. д. Кроме того, можно получать покрытия со специальными свойствами: электропроводящие и электроизолирующие, теплостойкие и термоиндикаторные, огнезащитные, антифрикционные, противообрастающие, светящиеся и др.

Свойства пигментированных лакокрасочных покрытий в первую очередь зависят от свойств полимерного пленкообразователя и пигментов, входящих в их состав. Однако структурные особенности покрытий, от которых в свою очередь зависят их свойства, во многом определяются физико-химическим взаимодействием полимерной фазы с поверхностью частиц пигментов. Такое взаимодействие в общем случае приводит к ограничению подвижности макромолекул вблизи поверхности частиц, повышению их жесткости, температуры стеклования полимера и изменению релаксационных переходов.

Введение пигментов может оказывать существенное влияние и на сам процесс формирования покрытия: пигменты могут замедлять отверждение покрытий или, наоборот, катализировать протекающие при этом химические превращения. И в том, и в другом случае изменяется структура образующейся трехмерной сетки полимера.

При пигментировании все деформационно-прочностные характеристики покрытия — модуль упругости, прочность при разрыве, относительное удлинение, износостойкость, внутренние напряжения, прочность при изгибе и ударе, долговечность — претерпевают изменения (повышаются или понижаются).

Защитные свойства лакокрасочных покрытий также во многом зависят от структуры, а следовательно, изменяются при введении пигментов. Так, например, водопроницаемость и водопоглощение покрытий зависят от структуры пленкообразователя вблизи пигментных частиц. Разрыхленные структуры способствуют аккумулированию в них воды — наиболее распространенного коррозионно-активного агента. При этом резко возрастает водопроницаемость покрытия, что приводит к потере им защитных свойств. В случае образования уплотненных структур пленкообразователя, напротив, наблюдается повышение защитных свойств покрытий.

Одной из причин повышения защитных свойств при пигментировании покрытий является также увеличение пути молекул коррозионно-активных агентов при их диффузии к защищаемой поверхности.

Адгезионная прочность («прилипание» к поверхности) покрытий при введении пигментов, как правило, возрастает. Это обусловлено в первую очередь повышением деформационно-прочностных свойств покрытий.

Влияние пигментов на противокоррозионные свойства покрытий проявляется главным образом в электрохимических процессах, протекающих под лакокрасочным покрытием. Для отдельных групп пигментов механизм воздействия на коррозионный процесс различен и будет рассмотрен в соответствующих разделах учебника. Следует лишь отметить, что при введении пигментов подавляются анодные процессы, что способствует образованию защитных оксидных пленок на поверхности металла, изменению диффузионных характеристик покрытий и т. п.

Таким образом, даже при кратком рассмотрении роли пигментов в лакокрасочных покрытиях становится очевидным, что их свойства существенно зависят от свойств введенного пигмента и его способности взаимодействовать с полимерным пленкообразователем. Ниже будут описаны свойства пигментов.

5.2. КЛАССИФИКАЦИЯ ПИГМЕНТОВ

В основу классификации неорганических пигментов могут быть положены разные признаки. Так, пигменты можно классифицировать по цвету, химическому составу, способам производства, назначению. Ни одна из этих классификаций не является опти-

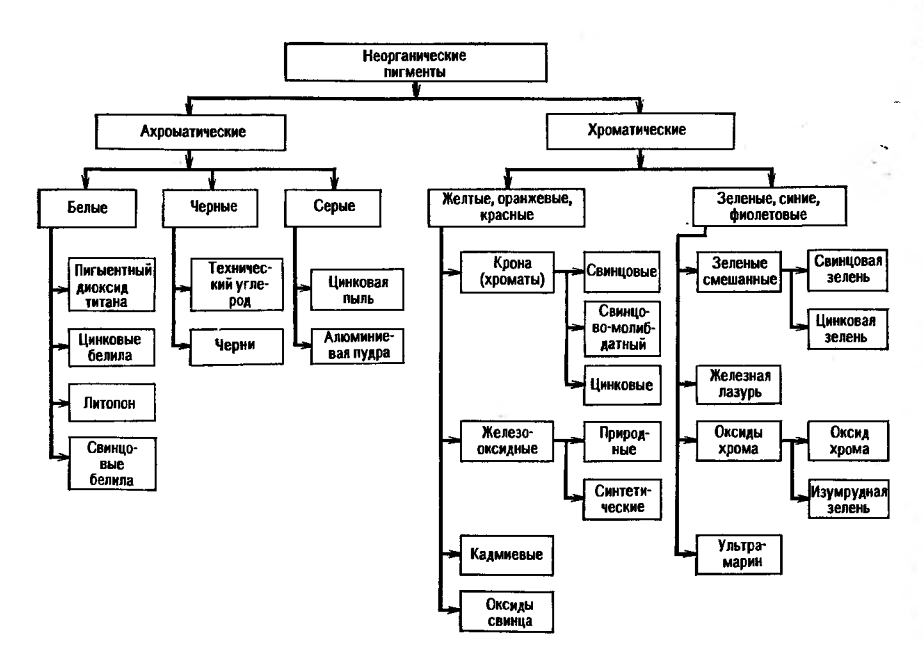


Рис. 5.1. Классификация неорганических пигментов

мальной, поскольку во всех случаях в одну и ту же группу попадают пигменты, весьма различные по своим свойствам.

В настоящее время для неорганических пигментов принята двойная классификация, в основу которой положены два признака: цвет и химический состав.

По этой классификации пигменты делят по цвету на две основные группы: ахроматические и хроматические. В первую группу входят белые, черные и серые пигменты, а во вторую — все цветные. Хроматические пигменты в свою очередь подразделяются на две подгруппы: желтые, оранжевые, красные и коричневые; зеленые, синие и фиолетовые. Схема классификации неорганических пигментов приведена на рис. 5.1.

По химическому составу пигменты представлены следующими классами соединений:

элементы — технический углерод, черни, металлические порошки (цинковая пыль, алюминиевая пудра и др.);

оксиды — диоксид титана, цинковые белила (оксид цинка), железооксидные пигменты, оксиды свинца, оксиды хрома и др.;

соли — карбонаты (свинцовые белила); хроматы (свинцовые и цинковые крона, свинцово-молибдатный крон, стронциевый крон и др.); сульфиды (литопон, кадмиевые пигменты); фосфаты (фосфаты хрома и кобальта); комплексные соли (железная лазурь), алюмосиликаты (ультрамарин) и др.

5.3. ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ПИГМЕНТОВ

5.3.1. Химические свойства

Химические свойства пигментов определяются их основным химическим составом. Так, например, диоксид титана (белый пигмент) обладает исключительной химической стойкостью: он может растворяться только в концентрированной серной кислоте при нагревании. Другой белый пигмент — оксид цинка — обладает амфотерными свойствами. Свинцовые белила, являющиеся карбонатом свинца, легко разрушаются при воздействии даже слабой кислоты. Синий пигмент (железная лазурь), основу которого составляет комплекс ферроцианида железа, легко разрушается при воздействии слабой щелочи, а ультрамарин (тоже синий пигмент), содержащий в своем составе сульфиды натрия, некислотостоек.

Однако пигменты, как правило, не являются химически чистыми соединениями строго определенного состава. Развитие структурных методов исследования и совершенствование технических приемов получения одних и тех же пигментов показали, что почти все свойства последних (цветовые характеристики, интенсивность, укрывистость и т. д.) определяются их структурными особенностями. Химический состав при этом лишь определяет возможность создания той или иной структуры.

При изготовлении пигментов часто получают не химические соединения, а технические продукты, как правило, переменного состава, с определенной микро- и макроструктурой (кристаллическая модификация, дисперсность и т. д.). Большое влияние на свойства пигментов оказывают и различного рода примеси, во многих случаях специально вводимые в пигменты.

Водорастворимые примеси попадают в пигменты из исходного сырья или являются побочными продуктами основных реакций, протекающих при их синтезе. Содержание водорастворимых примесей в пигментах строго ограничивается и не должно превышать: 1—2% (масс.), а для антикоррозионных пигментов — 0,1—0,2% (масс.).

Водорастворимые примеси оказывают отрицательное влияние на защитные свойства лакокрасочных покрытий. Это проявляется во взаимодействии их с функциональными группами пленкообразующих веществ или в стимулировании процессов электрохимической коррозии. В первом случае образуются соединения (соли, мыла, комплексные соединения), затрудняющие процесс формирования (отверждения) покрытия. Во втором случае под лакокрасочным слоем происходит накопление влаги в результате ее осмотического переноса. Скорость осмотического «всасывания» воды зависит от природы и содержания водорастворимых примесей (электролитов). Образующийся раствор электролита вызывает подпленочную электрохимическую коррозию, которая особенно опасна, поскольку обнаружить ее трудно.

В некоторых случаях водорастворимые примеси в пигменте могут оказывать положительное влияние на защитные свойства лакокрасочного покрытия и на свойства самого пигмента. Например, в присутствии в качестве примесей солей хромовой кислоты повышается коррозионная стойкость покрытия благодаря наличию иона CrO_4^{2-}, оказывающего пассивирующее воз-

действие иа черные металлы. Наличие нитратов в качестве водорастворимых примесей в хроматах свинца приводит к повышению их светостойкости, поскольку нитраты препятствуют процессу восстановления ионов Cr^{6+} (желтый цвет) в Cr^{3+} (зеленый цвет).

Для придания пигментам специфических свойств в них вводят специальные добавки: поверхностно-активные вещества, модификаторы поверхности пигмента и т. д.

Поверхностно-активные вещества добавляют к пигментам с целью облегчения последующих процессов диспергирования их в пленкообразующих веществах и обеспечения стабильности образующихся при этом дисперсий (красок).

В качестве модификаторов применяют различные полимеры, органические поверхностно-активные вещества и ряд неорганических соединений — гидроксид алюминия; оксиды кремния, цинка, магния, кальция; фосфаты алюминия и кремния; фталат титана и др.

К специальным добавкам относятся также и вещества, вводимые в процессе синтеза пигмента, например для обеспечения его кристаллизации в определенной кристаллической системе.

5.3.2. Кристаллическое строение

Важнейшим свойством пигментов является их кристалличность. В настоящее время установлено, что все частицы неорганических пигментов имеют кристаллическое строение.

Кристалл — физическое тело, имеющее строгую трехмерную периодичность внутреннего строения. Ионы, атомы и молекулы кристалла расположены в пространстве закономерно и образуют так называемую *кристаллическую решетку*. Она характеризуется *трансляциями*, т. е. определенными отрезками, перемещение на которые в определенном направлении приводит к точному повторению первоначальной структуры. Трехмерная решетка имеет три главные трансляции (трансляционные вектора) — a, b и c. Направления этих векторов можно использовать для обозначения осей кристалла.

Минимально возможный объем кристаллической решетки носит название *элементарной ячейки*. Она представляет собой параллелепипед, построенный на трех трансляциях. Форма элементарной ячейки определяется отношением ее ребер a, b и c и величинами углов α, β и γ между ними.

Систематизация кристаллов основана на особенностях их симметрии. Основными элементами симметрии являются следующие.

1. Центр симметрии (инверсии) — это точка в кристалле, характеризующаяся тем, что каждая проведенная через нее прямая с двух сторон на равных расстояниях проходит через одинаковые точки.

2. Плоскость симметрии — это плоскость, делящая кристалл на две части, каждая из которых является зеркальным отражением другой.

3. Ось симметрии — прямая, при повороте вокруг которой на 360° кристалл совмещается сам с собой n раз. Число n называют *порядком оси*. Разделив 360° на n, получают угол наименьшего поворота, при котором кристалл совмещается сам с собой.

Элементы симметрии могут проявляться в кристаллах отдельно или в различных комбинациях. Число комбинаций элементов симметрии, не противоречащих принципу решетчатого строения кристаллов, составляет 32 группы,

Таблица 5.1. *Кристаллографические системы (сингонии)*

Система (сингония)	Элементарная ячейка: характеристика	Элементарная ячейка: геометрическая форма	Пигмент
Кубическая	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=90°$		Сульфид цинка ZnS (белый пигмент)
Тетрагональная	$a=b\neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90°$		Диоксид титана TiO_2 (белый пигмент). Оранжевый и красный свинцовый крон $PbCrO_4$
Гексагональная	$a=b\neq c$ $\alpha=\beta=90°$ $\gamma=120°$		Ртутная киноварь HgS (красный пигмент)
Моноклинная	$a\neq b\neq c$ $\alpha=\gamma=90°$ $\beta\neq 90°$		Желтый свинцовый крон $PbCrO_4$

Система (сингония)	Элементарная ячейка		Пигмент
	характеристика	геометрическая форма	
Ромбическая	$a=b\neq c$ $\alpha=\beta=90°$ $\gamma\neq 90°$		Лимонный свинцовый крон $PbCrO_4$

называемые *классами*, или *видами симметрии*. Все кристаллы, принадлежащие к одному классу, имеют одинаковые наборы элементов симметрии.

В зависимости от внешней формы и строения кристаллы делятся на кристаллографические системы, или сингонии (*син* — сходный, *гония* — угол). Всего существует семь кристаллографических систем которые сгруппированы по набору элементов симметрии в три категории: высшую, среднюю и низшую. К высшей категории относится только *кубическая* система. Кристаллы, входящие в нее, в наборе элементов симметрии имеют несколько осей симметрии высшего порядка ($n>2$). К средней категории относятся уже три системы — *тригональная (ромбоэдрическая), тетрагональная* и *гексагональная*. Кристаллы этих систем имеют лишь по одной оси симметрии высшего порядка. К низшей категории относятся оставшиеся три системы — *триклинная, моноклинная* и *ромбическая*. Кристаллы этих систем не имеют ни одной оси симметрии высшего порядка.

В табл. 5.1 приведены некоторые виды элементарных ячеек, их характеристики, а также примеры пигментов, кристаллизующихся в них.

Элементарные ячейки, приведенные в табл. 5.1, называют примитивными. Узлы в них располагаются только в вершинах многогранника. В сложных ячейках дополнительные узлы могут находиться еще и в их центре (объемно-центрированные ячейки), в центре каждой грани (гранецентрированные ячейки) и в центре пары параллельных граней (базоцентрированные ячейки).

Для кристаллических решеток существуют и более сложные элементы симметрии. Они появляются при их комбинировании с трансляциями. Так, при комбинировании плоскости симметрии с трансляцией появляется так называемая *плоскость скользящего отражения*, а при комбинировании оси симметрии с трансляцией — *винтовые оси*.

Таким образом, даже из самых кратких сведений о строении кристаллов, приведенных выше, становится очевидным факт существования большого числа их форм. Было установлено существование 230 пространственных групп симметрии, т. е. всех возможных комбинаций элементов симметрии, присущих пространственным решеткам.

Основой разделения кристаллов на главные физико-химические группы являются четыре типа химической связи. Различают *ионные, ковалентные, металлические* и *молекулярные* структуры. В некоторых случаях нельзя со всей определенностью указать тип связи, поскольку она носит промежуточный характер. Вследствие сосуществования в одном соединении различных типов связи трудно классифицировать структуры по химическим связям.

Примерами структур с однотипной химической связью могут служить кристаллы благородных газов (молекулярная связь), алмаза (ковалентная связь), хлорида натрия (ионная связь), золота (металлическая связь). Кристаллы графита могут служить примером структуры, характеризующейся связью, промежуточной между ковалентной и металлической. Структуры неорганических пигментов, обычно являющихся солями или оксидами, чаще всего характеризуются ковалентной или ионно-ковалентной связями. Молекулярная связь присуща кристаллической структуре органических пигментов.

Наиболее характерным признаком кристаллического состояния вещества является *анизотропия* — различие свойств по разным направлениям. Вследствие того что в структуре кристалла в разных направлениях различны расстояния и силы связи между частицами, почти все свойства кристалла различны в разных направлениях (но одинаковы в симметричных направлениях). Анизотропными являются электрические, магнитные, оптические, тепловые и прочностные свойства кристалла, а также скорость роста кристалла.

Важнейшими особенностями кристаллического состояния являются *полиморфизм* и *изоморфизм*.

Полиморфизм — способность одного и того же вещества существовать в разных кристаллических формах. Полиморфные модификации различаются физическими свойствами, например твердостью, плотностью, цветом и т. п. Вещества, имеющие две или три полиморфные модификации, называют диморфными или триморфными. Каждая полиморфная модификация является устойчивой фазой при соответствующих физико-химических условиях. Кристаллические модификации одного и того же вещества принято обозначать буквами греческого алфавита в порядке повышения температуры стабильного состояния данной модификации: например, α-PbO и β-PbO или α-ZnS и β-ZnS. Для обозначения модификаций пигментов чаще всего пользуются исторически сложившимися названиями. Так, для приведенных выше пигментов это соответственно глет и массикот или сфалерит и вюртцит.

Переход одной полиморфной модификации в другую называется *полиморфным превращением*. Он происходит при определенных температуре и давлении, а каждому фазовому превращению такого рода обычно сопутствует изменение свойств кристалла. Кроме того, полиморфный переход связан с поглощением или выделением тепла.

Процесс перехода одной полиморфной модификации в другую бывает обратимым и необратимым. Примером перехода первого типа может служить превращение алмаза в графит, второго — превращения сфалерита (α-ZnS)

в вюртцит (β-ZnS) или глета (α-PbO) в массикот (β-PbO). Полиморфные превращения, как правило, требуют значительной энергии активации. Это приводит к возможности существования *метастабильных* кристаллических структур, т. е. относительно устойчивых, но термодинамически неравновесных. Образование таких структур возможно, например, в случае переохлаждения (или перегрева) системы вблизи температуры полиморфного превращения. Так, при нагревании сфалерита при 700 °C он превращается в вюртцит. При медленном охлаждении протекает обратный процесс. В том случае, когда вюртцит быстро охлаждают погружением в холодную воду, он сохраняет свою структуру.

Кристаллы, имеющие один и тот же тип структуры, называются *изоструктурными*. Это могут быть совершенно различные по химическому составу вещества. Например, к одному типу кристаллической структуры относятся KOH, AgCl, BaS и MgO. Если вещества кроме одинаковой кристаллической структуры обладают еще подобием химической формулы (идентичным химическим строением), они называются *изоморфными*. В качестве примера можно привести $PbCrO_4$, $PbSO_4$, $BaSO_4$ и $KMnO_4$. Изоморфизм проявляется в способности различных соединений образовывать изоморфные смеси — кристаллические твердые растворы (*смешанные кристаллы*). Такие растворы являются гомогенными смесями двух или более веществ, находящихся в кристаллическом состоянии.

По способу заполнения позиций в кристаллической решетке различают три основных вида твердых растворов:

твердые растворы замещения, в которых атомы или ионы одного элемента замещаются в кристаллической структуре атомами или ионами другого элемента;

твердые растворы внедрения, в которых атомы, ионы или молекулы растворенных веществ занимают свободные места (например, междоузлия) в кристаллической решетке растворителя;

твердые растворы вычитания, в которых в процессе образования смешанных кристаллов остаются незаполненными структурные позиции атомов или ионов.

Кроме описанных выше изоморфных структур существуют еще так называемые *частично изоморфные системы*, которые как бы образованы из многочисленных очень тонких чередующихся слоев двух различных веществ.

Внешний вид, структура и физические свойства кристаллов могут закономерно изменяться в зависимости от химического состава. Эти изменения, происходящие в результате замены в структуре одного иона другим, называются *морфотропными*.

Описанные выше явления морфотропии, изоморфизма и полиморфизма теснейшим образом связаны между собой.

Изучение кристаллических структур проводится чаще всего двумя методами: рентгеноструктурным анализом, основанном на дифракции рентгеновских лучей кристаллической решеткой вещества, и электронографическим анализом, основанном на дифракции электронов или нейтронов. Используя эти методы, было

установлено, что реально существующие кристаллы имеют отличия от рассмотренных выше идеальных. В реальных кристаллах строгая пространственная периодичность нарушается из-за наличия дефектов кристаллической структуры.

Многие свойства кристаллических тел объясняются наличием таких дефектов. Последние могут быть собственными, если они образуются вследствие теплового движения в кристалле, или примесными, если в кристалле появляются посторонние примеси случайно или преднамеренно. Дефекты могут затрагивать одну или несколько элементарных ячеек или весь кристалл в целом. В устойчивом состоянии структурные элементы кристаллов совершают тепловые колебания около узлов кристаллической решетки. При этом электроны располагаются на наинизших из возможных энергетических уровнях. В результате теплового воздействия или облучения светом определенное число электронов переходит на более высокие энергетические уровни; при этом они приобретают возможность передвигаться по кристаллу. Этим явлением обусловлена электропроводность многих твердых тел, являющихся в обычных условиях диэлектриками. Вакантное место, возникшее в системе после удаления электрона, образует дефект, который носит название *положительной дырки* (или просто *дырки*). Такие дефекты характерны для молекулярных и атомных кристаллов.

В ионных кристаллах электроны локализованы на определенных ионах. Однако и в этом случае возможно наличие в них описанных дефектов. Это происходит в том случае, когда в решетке присутствуют катионы одного и того же элемента, но в разных валентных состояниях (характерно для соединений переходных элементов). Присутствие в узле кристаллической решетки катиона с большей валентностью, чем в других узлах, равноценно положительной дырке. В этом случае электрон может перейти с катиона меньшей валентности на рядом расположенный катион большей валентности.

В результате теплового воздействия некоторые атомы или ионы могут покидать свои места в узлах решетки и образовывать дефекты, называемые *вакансиями*. Атомы или ионы («собственные» и «чужие») также могут появиться между узлами кристаллической решетки. В ионном кристалле (в отличие от атомного) вакансии должны быть обязательно скомпенсированы электрически. Комбинация вакансии и иона в междоузлиях называется *дефектом по Френкелю*, а комбинация анионной и катионной вакансий — *дефектом по Шоттки*. Дефекты по Френкелю и Шоттки относятся к так называемым *точечным дефектам*. Эти дефекты могут мигрировать в кристалле, чем объясняется самодиффузия и ионная проводимость. Наличие примесных атомов или ионов в структуре сильно влияет на физические и механические свойства кристаллов. Так, например, при добавлении 20% KBr к KCl теплопроводность снижается на 50%. Добавление к железу 1% Ni, Mn или Cr приводит к повышению его твердости соответственно на $^1/_{20}$, $^1/_8$ и $^1/_4$. Примесные атомы или ионы поглощают свет в тех областях, где чистый кристалл прозрачен, что может влиять на его цвет. В некоторых случаях возбуждается люминесценция.

Кроме рассмотренных выше для кристаллов характерны линейные дефекты (*дислокации*), когда смещается целый ряд атомов. Такие дефекты возникают под действием механических и термических факторов, а также в процессе роста кристаллов. Дислокация может быть краевой, когда в кристалле появляется дополнительная неполная плоскость, и винтовой, когда вокруг линии дислокации образуется наклонная плоскость в виде спирали. При деформациях кристаллов дислокации и их скопления могут перерастать в ультрамикротрещины, наличие которых преимущественно и определяет прочность кристалла.

Многие структурные дефекты представляют собой атомные плоскости или, чаще, поверхности. Проявлением таких дефектов является наличие зерен

и границ зерен в поликристаллическом материале. Слой атомов на границе между зернами представляет собой область нарушенной решетки (аморфизация поверхности). Зерна обычно не соответствуют по форме и структуре кристаллу. Они ограничены поверхностями, которые имеют случайную форму. При повышении температуры подвижность атомов возрастает, и некоторые зерна начинают расти за счет других. Особенности такой блочной структуры оказывают влияние на механические свойства твердого тела и некоторые другие его свойства, например реакционную способность. Так, материал на границах зерен характеризуется большей реакционной способностью, а иногда даже отличается от самих зерен по химическому составу вследствие увеличения или уменьшения концентрации примесей в этой области. Блочность (или мозаичность) строения поверхности вещества сказывается также на его адсорбционных свойствах.

5.3.3. Твердость

Твердость пигментов определяет условия их сухого и мокрого измельчения, а также диспергирования в пленкообразующем веществе. Пигменты, обладающие большой твердостью, требуют затрат значительного количества энергии при проведении указанных операций, что осложняет технологический процесс. Так, в некоторых случаях, например при диспергировании железооксидных пигментов на бисерных машинах, рабочие тела (стеклянные шарики) подвергаются износу. В этом случае рекомендуется в качестве рабочих тел использовать металлические шарики. Твердость пигмента оказывает влияние и на физико-механические свойства лакокрасочных покрытий. Например, те же железооксидные пигменты придают покрытиям абразивность.

Твердость пигментов зависит от их кристаллического строения, а точнее, от плотности упаковки структурных единиц в кристалле. Чем больше эта плотность, тем большей твердостью обладает пигмент. Например, в ряду сульфидов ZnS, CdS и HgS твердость уменьшается, так как увеличивается размер катиона, что в свою очередь ведет к уменьшению плотности упаковки ионов в кристалле. Твердость рутильной модификации диоксида титана, как известно, выше, чем твердость анатазной модификации, так как в первом случае плотность упаковки ионов в кристалле также значительно больше.

Твердость пигментов принято оценивать по условной десятибалльной шкале Мооса. При этом за единицу принята твердость талька, за 10 — твердость алмаза. Например, твердость рутильного диоксида титана по этой шкале равна 6,5.

5.3.4. Плотность

Плотность пигментов, так же как и твердость, зависит от их кристаллического строения. При большей плотности упаковки структурных единиц в кристалле пигмента выше оказывается и его плотность. Плотность пигментов колеблется в очень широком

интервале. Самым «легким» пигментом (плотность 1850—1920 кг/м^3) является лазурь, а одним из самых «тяжелых» — свинцовый сурик, плотность которого достигает 8600 кг/м^3. Плотность пигментов определяют двумя способами: пикнометрическим и волюмометрическим. Пикнометрический способ заключается в определении объема вытесненной пигментом смачивающей жидкости (керосин, уайт-спирит и др.). Волюмометрический способ основан на изменении давления газа, объем которого уменьшается при введении пигмента.

Плотность пигмента имеет существенное значение при подсчете массы лакокрасочного покрытия; другой показатель — насыпную плотность — используют для расчета емкостей транспортирования и хранения пигмента. Насыпная плотность (насыпная масса) — это масса единицы объема пигмента, занимаемая им при свободном насыпании или при встряхивании. Используют еще один показатель — насыпной объем, т. е. объем единицы массы пигмента при свободном насыпании или встряхивании. Насыпная плотность, так же как и насыпной объем, зависит от формы частиц пигмента, их дисперсности и степени полидисперсности. Эти свойства определяют плотность упаковки частиц пигмента. Как правило, насыпная плотность пигмента меньше его физической плотности. Например, плотность свинцовых кронов 5100—6100, а их насыпная плотность 700—1000 кг/м^3.

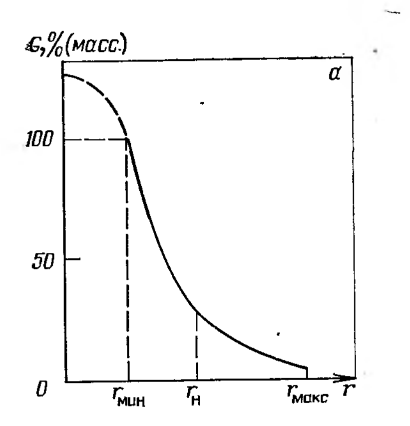
5.3.5. Дисперсность, удельная поверхность и форма частиц

Дисперсность является важнейшей характеристикой микрогетерогенных систем с развитой поверхностью раздела фаз, к которым относятся и пигменты. Под дисперсностью понимают степень раздробленности вещества: чем меньше размер его частиц, тем выше дисперсность. На практике монодисперсные порошки, т. е. порошки с одинаковыми по размеру частицами, встречаются крайне редко. Реальные системы полидисперсны, т. е. состоят из частичек, заметно различающихся по размерам. Такие порошки принято характеризовать степенью полидисперсности δ, которая определяется отношением:

$$\delta = r_{макс}/r_{мин},$$

где $r_{макс}$ и $r_{мин}$ — максимальный и минимальный радиусы частичек.

Наиболее наглядно полидисперсность системы можно представить графически в виде интегральных и дифференциальных кривых распределения частиц по размерам (рис. 5.2). Точке перегиба на интегральной кривой (*а*) и максимуму на дифференциальной кривой (*б*) соответствует значение наивероятнейшего радиуса частицы $r_н$, которое также используется для характеристики степени дисперсности порошков. По форме дифференциальной кривой можно судить о степени полидисперсности. Для относительно монодисперсных



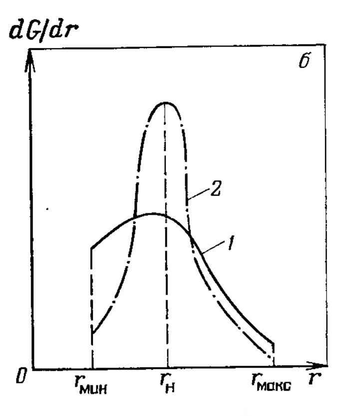


Рис. 5.2. Интегральная (*а*) и дифференциальная (*б*) кривые распределения частиц пигментов по размерам:

1 — полидисперсная система; *2* — относительно монодисперсная система [*G* — суммарное содержание частиц, % (масс.)]

систем такая кривая имеет узкую форму (*2*), для полидисперсных (*1*) — более пологую и растянутую.

Дисперсность пигмента может быть охарактеризована удельной поверхностью. Для монодисперсных порошков, частицы которых не имеют внутренних пор, удельная поверхность $S_{уд}$ может быть представлена как отношение наружной поверхности частицы S к ее объему v или массе m:

$$S_{уд}=S/v \text{ или } S_{уд}=S/m=S/(v\rho),$$

где ρ — плотность частиц.

Обычно удельная поверхность пигментов выражается в м²/г или м²/кг. С увеличением дисперсности растет и удельная поверхность. Для различных пигментов она может иметь самую различную величину. Например, для оксида хрома удельная поверхность равна 3, для диоксида титана — 8, для оксида железа красного цвета — 11 м²/г и т. д. Для очень высокодисперсных порошков удельная поверхность может достигать больших значений. Так, для диоксида кремния (аэросила) она может быть равна 175—340 м²/г.

Дисперсность пигментов имеет исключительно большое значение. Этот показатель определяет оптические и защитные свойства лакокрасочных покрытий, от него зависит и экономичность их применения. Размеры частиц пигментов определяются условиями их синтеза, а также степенью измельчения готового пигмента. Особо высокодисперсные пигменты называют микроизмельченными (или микронизированными). Их получают при

сверхтонком измельчении на струйных мельницах. Такие пигменты содержат 90% частиц размером до 1 мкм и 95% — до 5 мкм при полном отсутствии частиц более 10 мкм.

Для определения размеров частиц пигментов и характера распределения их по размерам применяются различные методы дисперсионного анализа. Выбор того или иного метода дисперсионного анализа зависит от требуемых точности и воспроизводимости результатов.

Ситовый анализ состоит в последовательном просеивании образца пигмента через сита с уменьшающимися размерами отверстий и определении остатка на каждом сите (в %). Таким методом можно фракционировать сравнительно крупные (грубодисперсные) порошки, поскольку самое тонкое сито, применяемое в промышленности, имеет размер отверстия 40 мкм. Однако в настоящее время разработаны методы получения сит с отверстиями размером до 5 мкм, что позволит расширить возможности ситового анализа.

Седиментационные методы анализа основаны на определении массы осаждаемых за единицу времени частиц пигмента из суспензии в гравитационном поле (при отстаивании) или в поле центробежных сил (при центрифугировании). Эти методы анализа получили наибольшее распространение. Для получения кривой седиментации с помощью специальных весов непрерывно взвешивают массу выпадающего из суспензии пигмента, измеряют концентрацию взвешенных в суспензии частиц пигмента по мере его оседания или регистрируют оптическую плотность суспензии при оседании частиц. Применение оптических методов для седиментационного анализа дает возможность значительно сократить его продолжительность.

Микроскопия является единственным прямым методом измерения размеров отдельных частиц пигментов. Измерение проводится с помощью оптических микроскопов для частиц размером до 1000 мкм и электронных микроскопов для частиц размером до 1 мкм. С целью облегчения визуальных подсчетов разработаны микроскопы с приставками для автоматического счета. Удобно проводить подсчеты с использованием микрофотографий.

Метод светорассеяния используется для оценки размеров частиц монодисперсных порошков. Для полидисперсных систем необходимо предварительное фракционирование. Определение размера частиц пигмента методом светорассеяния проводится по интенсивности рассеянного света данной длины волны, по оценке спектра рассеянного света или по поляризуемости рассеянного света при заданной длине волны.

Кондуктометрический метод позволяет определять размеры частиц с помощью счетчика Коултера по величине электрических зарядов, переносимых твердыми частицами суспензии от одного электрода к другому.

Для определения удельной поверхности используют адсорбционные и кинетические методы. Адсорбционные методы основаны на определении объема или массы вещества, адсорбированного на поверхности и образующего мономолекулярный слой. В качестве адсорбатов используются газы, жидкости и твердые вещества. Наибольшее распространение получили газоадсорбционный метод и метод адсорбции поверхностно-активных веществ из растворов.

Кинетические методы основаны на измерении сопротивления фильтрации воздуха или газов через слой порошка. Фильтрация проводится при атмосферном давлении либо при разрежении.

На свойства пигментов оказывает влияние не только размер частиц (дисперсность), но и их форма. Так, от формы частиц зависят укрывистость, маслоемкость, атмосферостойкость и другие показатели. Различают следующие формы частиц: сферические, кубические, зернистые, игольчатые, пластинчатые и чешуй-

чатые. В действительности пигменты имеют не совсем правильные формы частиц, перечисленные выше. Существуют также частицы неправильной или узловатой формы, которые образуются при срастании нескольких первичных частиц, например при термообработке в условиях высокой температуры.

Как показали исследования, оптимальными свойствами обладают пигменты, имеющие игольчатую и чешуйчатую (пластинчатую) форму частиц. Игольчатая форма частиц способствует улучшению механических свойств лакокрасочных покрытий за счет «армирующего» действия. Атмосферостойкость такого покрытия также высока. Однако еще большей атмосферостойкостью обладают покрытия, в состав которых входят пигменты с частицами чешуйчатой формы, например алюминиевая пудра. Чешуйчатые частицы алюминиевой пудры обладают способностью всплывать в лакокрасочном слое и располагаться параллельно его поверхности. При таком расположении пигмента значительно повышается атмосферостойкость покрытия, уменьшаются газо- и влагопроницаемость, снижается пылепроницаемость и возрастает способность отражать тепловые лучи, что приводит к уменьшению температуры на поверхности окрашенного изделия.

Форма частиц пигмента зависит от условий его получения и обработки.

5.3.6. Оптические свойства

Показатель преломления пигмента зависит от его кристаллического строения. Чем плотнее упаковка структурных единиц в кристаллической решетке, тем больше величина показателя преломления. Так, например, для рутильной модификации диоксида титана, имеющей более плотную упаковку ионов, показатель преломления составляет 2,76, а для анатазной — 2,55.

Показатель преломления оказывает существенное влияние на важнейшую техническую характеристику пигмента — укрывистость, величина которой в свою очередь определяет эффективность и экономичность применения данного пигмента.

Цвет пигментов является одним из главнейших его свойств. Благодаря цвету покрытие приобретает красивый внешний вид. Цвет покрытия может влиять и на его защитные свойства. Например, белые покрытия отражают весь падающий на них световой поток, при этом снижается температура поверхности окрашенного изделия.

Ощущение цвета возникает в результате воздействия на органы зрения человека электромагнитных волн (световых лучей) с длиной от 0,400 до 0,760 мкм. При одновременном воздействии на зрительный нерв всей совокупности этих волн возникает ощущение белого цвета. Вещество кажется белым, неокрашенным в том случае, когда оно отражает энергию световых

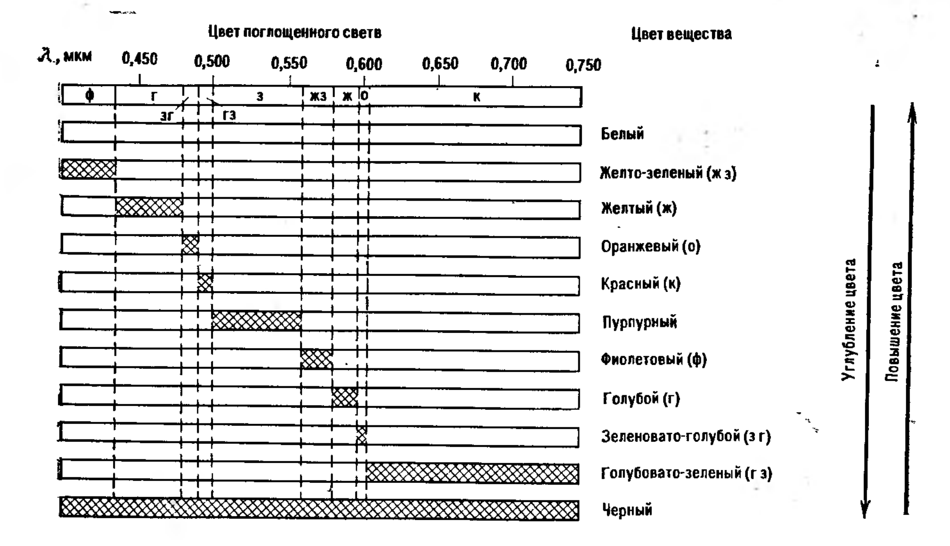


Рис. 5.3. Изменение цвета вещества при поглощении им световых волн (заштрихована область поглощения)

волн всей видимой части спектра. Если энергия всех световых волн поглощается веществом в равной степени, но не полностью, то оно кажется окрашенным в серый цвет, который приближается к черному тем ближе, чем сильнее поглощение. При полном поглощении всех световых волн вещество кажется черным. Наконец, вещество, отражающее только лучи определенных длин волн, кажется нам цветным, окрашенным.

Таким образом, цвет является результатом избирательного поглощения определенных участков в непрерывном спектре белого света. Цвет вещества, воспринимаемый нашим глазом, называется дополнительным к поглощенному. Например, дополнительными являются голубой и желтый, зеленый и пурпурный, красный и голубовато-зеленый цвета. Если вещество поглощает ультрафиолетовое излучение (длина волны $<0,400$ мкм), то оно кажется бесцветным. По мере перехода максимума поглощения из ультрафиолетовой части спектра в видимую и далее, в сторону более длинных волн спектра, вещество приобретает дополнительный к поглощенному желто-зеленый, желтый, оранжевый, красный, пурпурный, голубой цвет. Изменение цвета в такой последовательности называют углублением цвета, а изменение в обратной последовательности — повышением цвета. Все сказанное выше наглядно иллюстрирует рис. 5.3.

Свет определенной длины волны может поглощаться в том случае, когда его энергия соответствует энергии перехода электрона в более высокое энергетическое состояние. Следовательно, цвет вещества определяется его электронным строением.

Так, например, соединения элементов с незавершенными d-орбиталями (переходные элементы) почти всегда окрашены. Пигменты представлены соединениями d-элементов с главным квантовым числом, равным 3. Такие элементы в изолированном виде имеют набор из пяти d-орбиталей, различающихся пространственным расположением. d-Электрон может с одинаковой вероятностью находиться на любой из этих орбиталей. Однако если элемент поместить в поле лигандов (в окружение других молекул, атомов или ионов), то d-орбитали перестают быть энергетически эквивалентными. Происходит их

Рис. 5.4. Схема расщепления $3d$-орбиталей иона Fe^{2+} в поле лигандов $(CN)^-$

расщепление на уровни с разной энергией, между которыми возможен переход электронов (d—d-переходы). Схематично это явление представлено для иона Fe^{2+}, помещенного в поле лигандов из шести ионов $(CN)^-$ (рис. 5.4). Ион Fe^{2+} имеет строение внешнего электронного слоя $3s^2 3p^6 3d^6$. В поле лигандов $(CN)^-$ происходит расщепление на два энергетических уровня, причем все электроны остаются на низшем уровне. При облучении видимым светом эти электроны способны переходить на высший уровень с поглощением энергии Δ, соответствующей желтому цвету спектра. Образующийся комплекс $[Fe(CN_6)]^{4-}$ окрашивается в цвет, дополнительный к поглощенному, т. е. в синий. Этот комплекс придает синий цвет одному из самых распространенных пигментов — железной лазури.

Причиной возникновения цвета может быть переход электронов в возбужденное состояние с орбитали, почти полностью сконцентрированной у одного атома, на орбиталь, которая почти полностью принадлежит другому атому. Такой электронный переход называют переходом с переносом заряда (ПЗ-переходом). Эти переходы обычно возможны для легко поляризующихся ионов переходных элементов. Для соединений непереходных элементов ПЗ-переход возможен от аниона с большим радиусом и низкой валентностью к катиону с маленьким радиусом и большой валентностью. Этим переходом обусловлена окраска железооксидных пигментов и различных кронов (хроматов).

Сильно окрашены пигменты, в состав которых входят металлы в разных валентных состояниях. Тогда возможен переход электрона с иона меньшей валентности на одноименный ион большей валентности. К таким пигментам относятся свинцовый сурик Pb_3O_4 (Pb^{2+} и Pb^{4+}), черный железооксидный пигмент Fe_3O_4 (Fe^{2+} и Fe^{3+}), железная лазурь $K_xFe_y[Fe(CN)_6]_z \cdot nH_2O$ (Fe^{2+} и Fe^{3+}).

На цвет пигментов существенное влияние оказывает их кристаллическое строение. Так, потенциалы переноса заряда зависят от межатомных и межионных расстояний. Например, по-разному окрашенными оказываются полиморфные модификации некоторых пигментов. Так, свинцовый крон одного и того же химического состава может иметь светло-желтый цвет в ромбической системе, темно-желтый — в моноклинной и даже красный (оранжевый) — в тетрагональной. Еще более резко различен цвет для полиморфных модификаций сульфида ртути: в кубической системе он черный, а в гексагональной — красный. Варьируя условия кристаллизации можно получать пигменты заданного цвета.

Возникновение цвета может быть вызвано несовершенством кристаллической решетки вещества — дефектами кристаллической структуры. Такое явление наблюдается, например, у ультрамаринов. Основой их является простая анионная решетка, общая формула которой может быть представлена следующим образом:

$$[Al_{6+x}Si_{6-x}O_{24}]^{(6+x)-},$$

где x может иметь положительное или отрицательное значение.

Заряд анионов нейтрализуется ионами натрия, которые располагаются в междуузлиях (точечные дефекты). Там же располагаются ионы или радикалы серы. В зависимости от содержания и вида серы ультрамарины могут

иметь синий, зеленый и фиолетовый цвет, а также разные оттенки при разбавлении.

Пигменты являются высокодисперсными соединениями, поэтому цвет их определяется не только избирательным поглощением, но и характером рассеяния света частицами пигмента и, следовательно, зависит от формы и размера этих частиц. Так, известно, что для многих пигментов уменьшение размеров частиц приводит к значительному посветлению продукта. Варьируя, например, размеры частиц красного железооксидного пигмента, можно получить целую гамму оттенков.

Все пигменты по цвету делятся на две группы: ахроматические (неокрашенные), к которым относятся белые, черные и нейтрально серые, и хроматические (окрашенные), к которым относятся все цветные пигменты.

Цвет ахроматических пигментов принято характеризовать коэффициентом отражения или коэффициентом поглощения. Для белых пигментов важной характеристикой является также белизна — степень приближения их цвета к идеально белому.

Цвет хроматических пигментов характеризуется тремя показателями: цветовым тоном, яркостью и насыщенностью. Цветовой тон определяется длиной волны, доминирующей в спектре отражения пигмента. Яркость (светлота) характеризуется количеством отраженного света, что равноценно коэффициенту отражения. Насыщенность (чистота) цвета — это степень его приближения к спектральному.

До недавнего времени единственным способом оценки цвета были его визуальное сравнение с эталонным образцом и словесное описание. В настоящее время достигнуты значительные успехи в инструментальных способах измерения цвета и его математическом выражении.

В основе всех способов измерения цвета лежит теория Гельмгольца о трехцветных цветовых ощущениях. Согласно этой теории, любой цвет рассматривается как совокупность трех линейно независимых цветов, т. е. таких, ни один из которых не может быть получен смешением других. Первичными тремя цветами являются красный, зеленый и синий (голубой). Смеше-

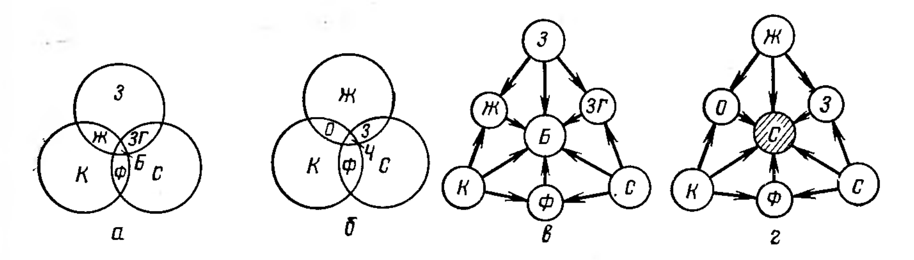


Рис. 5.5. Схема смешения цветов:
а, *в* — аддитивное; *б*, *г* — субтрактивное; Ф — фиолетовый; С — синий; З — зеленый; ЗГ — зеленовато-голубой; Ж — желтый; О — оранжевый; К — красный; Б — белый; С (заштриховано) — серый; Ч — черный

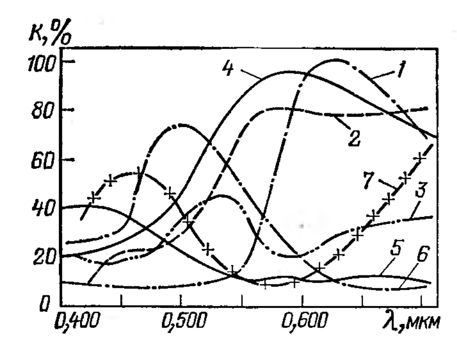


Рис. 5.6. Спектрофотометрические кривые (спектры отражения):

1 — киноварь; *2* — охра; *3* — оксид хрома; *4* — желтый кадмий; *5* — ультрамарин; *6* — изумрудная зелень; *7* — синий кобальт (*К* — коэффициент отражения)

ние цветов, сводящееся к операции сложения, называется *аддитивным*. Оно происходит при раздражении нервных центров зрительного нерва. Если, например, в одинаковой степени раздражаются три нервных центра, создающих ощущения зеленого, красного и синего цветов, ощущается белый цвет. При различной степени раздражения этих трех нервных центров создаются ощущения всех других цветов. На рис. 5.5, *а*, *в* показана схема аддитивного смешения цветов.

Кроме аддитивного, существует еще смешение цветов «вычитанием», называемое *субтрактивным*. При таком смешении из полного спектра удаляются («вычитаются») волны определенной длины за счет их поглощения. Это явление происходит, например, при пропускании света через светофильтры или при смешении двух либо более пигментов разного цвета. Так, при смешении синего и желтого пигментов получается смешанный пигмент зеленого цвета. Это явление широко используется в лакокрасочной промышленности. Схема субтрактивного смешения цветов представлена на рис. 5.5, *б*, *г*.

Для количественной характеристики (измерения) цвета можно использовать спектрофотометрический и колориметрический способы. Наиболее совершенным является первый из них, при котором определяются спектральные коэффициенты отражения пигментов с помощью спектрофотометров. Каждый цвет характеризуется спектрофотометрической кривой (рис. 5.6). При колориметрических способах измерения цвета устанавливают количество первичных цветов, которые нужно смешать для получения измеряемого цвета.

Международной комиссией по освещению (МКО) были приняты две системы измерения цветов: *RGB* (*R* — red, *G* — green, *B* — blue) и *XYZ*. Для первой системы за основные были приняты реальные цвета (красный, зеленый и синий), характеризующиеся определенной длиной волны. Эта система сложна в практическом применении. В системе *XYZ* любой цвет (*F*) определяется **координатами цвета** *X*, *Y* и *Z*, являющимися модулями векторной суммы трех первичных реально не воспроизводимых цветов, характеризующихся единичными векторами $\bar{x}$, $\bar{y}$ и $\bar{z}$:

$$F = X\bar{x} + Y\bar{y} + Z\bar{z}.$$

Выражая количества трех первичных цветов, координаты *X*, *Y* и *Z* однозначно характеризуют цвет, т. е. человек не ощущает различий в двух цветах с одинаковыми координатами цвета. Однако спектральный состав таких двух цветов может быть различным. Если два образца имеют одинаковые координаты цвета, но различаются по спектральному составу, они называются *метамерными*. При другом источнике света эти же образцы будут различаться по цвету. Поэтому установлены три основных стандартных источника света — *A*, *B*, *C* — с соответствующими температурами излучения 2848, 4800 и 6500 К. Чаще всего используют источник *C*, соответствующий рассеянному дневному свету.

Координаты цвета могут быть определены непосредственно при помощи приборов, называемых *компараторами цвета*, или рассчитаны на основании спектров отражения (спектрофотометрических кривых). По координатам цветов рассчитывают **координаты цветности** *x*, *y*, *z*, представляющие собой отношения каждой координаты цвета к их сумме:

$$x = \frac{X}{X+Y+Z};\ y = \frac{Y}{X+Y+Z};\ z = \frac{Z}{X+Y+Z}$$

Поскольку $x+y+z=1$, при расчетах *z* обычно опускается.

Характеристики цвета определяются графически на так называемом *цветовом графике МОК* (рис. 5.7), представляющем собой замкнутую кривую, на которой располагаются все спектральные и неспектральные пурпурные цвета. Внутри этой области находятся все реальные цвета. С помощью цветового графика определяют доминирующую длину волны λ и насыщенность (чистоту) *P*. Особенностью системы *XYZ* является то, что яркость первичных цветов $\bar{x}$ и $\bar{z}$ принята равной нулю, а функция $\bar{y}$ идентична спектральной чувствительности человеческого глаза при дневном освещении. Поэтому для характеристики яркости достаточно одной координаты *Y*.

Во многих случаях для измерения цвета используется равноконтрастная колориметрическая система *CIELAB* с координатами *L*, *A* и *B*. Эти коорди-

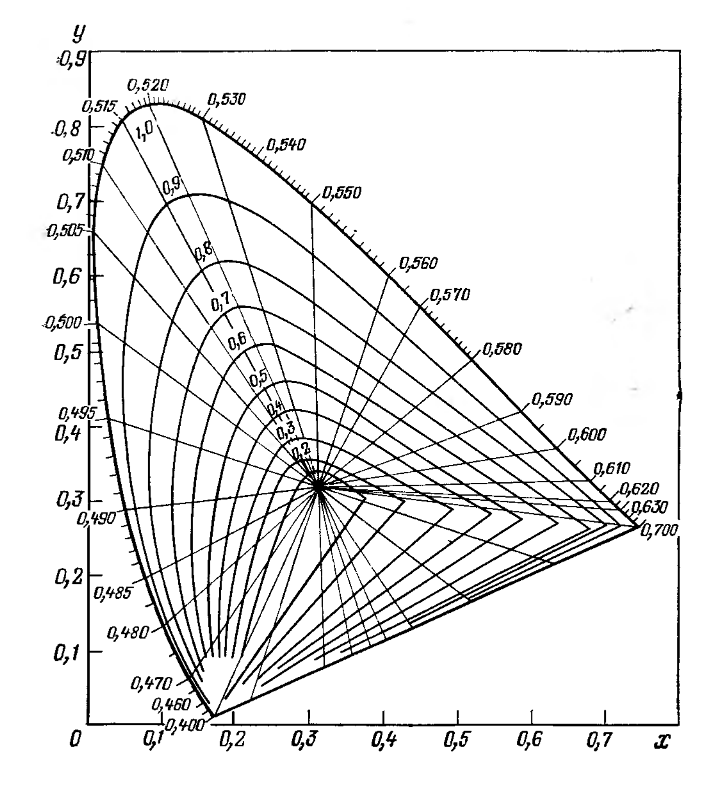


Рис. 5.7. Цветовой график МОК

наты связаны с системой XYZ соотношениями:

$$L = 25\left(100\frac{Y}{Y_0}\right)^{1/3} 16,$$

$$A = 500\left[\left(\frac{X}{X_0}\right)^{1/3} - \left(\frac{Y}{Y_0}\right)^{1/3}\right],$$

$$B = 200\left[\left(\frac{Y}{Y_0}\right)^{1/3} - \left(\frac{Z}{Z_0}\right)^{1/3}\right],$$

при $1 \leqslant Y \leqslant 100$, где X_0, Y_0 и Z_0 — координаты цвета белой поверхности при выбранном источнике цвета. Координата L является показателем яркости (светлоты). Насыщенность (чистота) определяется по формуле: $S=\sqrt{A^2+B^2}$, а цветовой тон как $T=\mathrm{arc\,tg}(B/A)$.

При измерении цвета часто возникают задачи, связанные с измерением цветовых различий между двумя близкими по цвету образцами (определение светостойкости, интенсивности, укрывистости и других свойств пигментов). В этих случаях пользуются понятием полного цветового различия ΔE, которое вычисляют по формуле:

$$\Delta E = [(\Delta n_\alpha)^2 + (\Delta n_\beta)^2 + (\Delta n_y)^2]^{0,5},$$

где Δn_α — цветовое различие в красно-зеленом направлении, Δn_β — цветовое различие в желто-синем направлении и Δn_y — различие по яркости.

Для системы *CIELAB* полное цветовое различие определяется уравнением:

$$\Delta E(LAB) = [(\Delta A)^2 + (\Delta B)^2 + (\Delta L)^2]^{0,5}.$$

Для оценки белизны белых пигментов определяют полное цветовое различие образца с идеально белой поверхностью. Белизна W тогда вычисляется по формуле:

$$W = 100 - \Delta E.$$

Светостойкость — способность пигмента под действием света сохранять постоянство оптических характеристик и состава. Практически все пигменты при воздействии света претерпевают те или иные изменения, хотя и в разной степени. Наиболее характерными изменениями являются обесцвечивание, потемнение и изменение оттенка пигмента.

Обесцвечивание, или выцветание,— это уменьшение насыщенности цвета пигмента. Наиболее характерно это изменение для органических пигментов, склонных к фотохимическим окислительно-восстановительным реакциям.

Потемнение и изменение оттенка также связаны с фотохимическими процессами окисления-восстановления, но

уже в неорганических пигментах. К протеканию таких процессов склонны, например, пигменты, содержащие катионы металлов: Pb, Hg и др., и анионы CrO_4^{2-}. Изменение цвета пигментов может быть необратимым и обратимым. Например, белый пигмент литопон темнеет на свету в результате фотохимического разложения ZnS и восстановления Zn^{2+} до металлического цинка. В темноте белый цвет пигмента восстанавливается, так как в отсутствие освещения равновесие этой реакции сдвинуто в обратном направлении. Такое явление обратимого изменения цвета носит название *фототропии.*

Фототропные превращения и другие изменения оптических характеристик пигмента в большинстве случаев вызываются коротковолновой и особенно ультрафиолетовой частью светового излучения. Поэтому светостойкость пигментов обусловлена их отражательной способностью в этой области спектра. Если пигмент хорошо отражает в ультрафиолетовой области спектра, он является светостойким. К таким пигментам, например, относится газовый технический углерод. Белые же пигменты в большинстве случаев сильно поглощают в ультрафиолетовой области спектра и поэтому являются недостаточно светостойкими.

На светостойкость пигментов влияют их кристаллическая структура и дисперсность. Так, например, для свинцовых кронов более светостойкой оказывается тетрагональная кристаллическая модификация, для диоксида титана — рутильная. При укрупнении частиц пигментов светостойкость их повышается, так как в мелких кристаллах относительно больше углов и граней, которые являются начальными центрами химических реакций, приводящих к изменению цвета пигмента.

Оценка светостойкости пигментов проводится либо в условиях естественного (солнечного) освещения, либо при искусственном облучении. В первом случае покрытие, содержащее испытуемый пигмент, выдерживают 6 месяцев (апрель—сентябрь) на станции в застекленной витрине, обращенной на юг под углом 45°. Во втором случае покрытие облучают ртутно-кварцевой лампой в течение 4, 8 или 24 ч. В обоих случаях после испытания определяют различия по цветности Δn_α и Δn_β или полное цветовое различие ΔE между облученными и контрольным (необлученным, хранившимся в темноте) образцами.

Укрывистостью называют способность пигмента делать невидимой поверхность, на которую наносится лакокрасочный материал, т. е. способность создавать непрозрачное покрытие.

Укрывистость выражается массой пигмента, приходящегося на единицу укрываемой поверхности (г/м² или кг/м²). Чем больше укрывистость пигмента, тем меньше его расход и, следовательно, дешевле лакокрасочное покрытие.

Способность пигмента укрывать поверхность определяется явлениями отражения (рассеяния) и поглощения света частица-

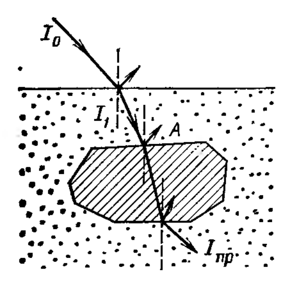


Рис. 5.8. Схема прохождения светового потока через слой пигментированного лакокрасочного покрытия (объяснение см. в тексте)

ми пигмента. Для белых и светлых слабоокрашенных пигментов укрывистость определяется главным образом отражением света, а для черных и сильноокрашенных хроматических пигментов — поглощением света.

На рис. 5.8 показана схема прохождения светового потока через слой пигментированного лакокрасочного покрытия.

Падающий световой поток I_0 будет частично преломляться поверхностью *A*, частично зеркально отражаться, а частично рассеиваться. Доля светового потока, прошедшего через границу раздела пигмент — среда $R_{пр}$, может быть определена по формуле Френеля:

$$R_{пр} = 1 - \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2}\right)^2,$$

где n_1 и n_2 — показатели преломления пигмента и среды.

Доля зеркально отраженного света соответственно равна $1 - R_{пр}$. Очевидно, укрывистость слоя будет тем выше, чем меньше величина $R_{пр}$. Величина же $R_{пр}$ уменьшается с увеличением разности $n_1 - n_2$. Таким образом, соотношение между показателями преломления пигмента и среды является основным фактором, влияющим на укрывистость лакокрасочного покрытия, содержащего белый (светлый) пигмент.

Значения показателей преломления пленкообразующих веществ близки и колеблются в пределах 1,4—1,8. Пигменты, имеющие показатель преломления, близкий к показателю преломления пленкообразующих веществ (1,5—1,65), называются *лессирующими* (*неукрывающими*). Лессирующие белые пигменты используются главным образом как наполнители. Пигменты, имеющие показатель преломления больше 1,65, называются *кроющими*. Среди белых пигментов наибольшей укрывистостью обладает диоксид титана.

Укрывистость зависит от дисперсности пигмента. От наружной поверхности покрытия отражается лишь небольшая доля светового потока. За счет же диффузного отражения (рассеяния) частицами по всему объему доля отраженного потока достигает 98—99%. Отсюда становится очевидной зависимость укрывистости от содержания пигмента в лакокрасочном покрытии. Последнее определяется величиной объемной концентрации пигмента (ОКП) — соотношением между объемом пигмента и объемом пленкообразующего вещества. Укрывистость лакокрасочного материала линейно возрастает с увеличением ОКП примерно до 10—15%. Далее возрастание укрывистости замедля-

ется, проходит через максимум и убывает. Объясняется это тем, что при больших значениях ОКП частицы пигмента сближаются друг с другом и отражающиеся от них световые потоки перекрываются. Важно, чтобы частицы пигмента были распределены в покрытии равномерно, что можно достичь при эффективном диспергировании.

Поскольку укрывистость зависит от способности пигмента рассеивать свет, большое значение имеет соотношение между длиной волны падающего света и размером частицы. Для сферических частиц можно рассчитать оптимальный размер, при котором укрывистость будет максимальной. Так, например, для диоксида титана оптимальный радиус частицы *r* определяют по формуле:

$$r = \frac{\lambda}{\pi(n_1 - n_2)}.$$

где λ — длина волны падающего света; n_1 и n_2 — показатели преломления пигмента и среды.

Однако точно рассчитать размер частиц и укрывистость указанным выше путем не удается, так как необходимо еще учитывать многократность рассеяния света частицами и эффект интерференции при большой ОКП, когда *r*, λ и расстояние между частицами соизмеримы.

На практике широко используется теория Гуревича — Кубелки — Мунка (ГКМ). Она носит еще название двухконстантной, так как установлено, что для описания оптических свойств пигментированных лакокрасочных материалов достаточно двух основных показателей: *K* — коэффициента поглощения и *S* — коэффициента рассеяния. Эти коэффициенты связаны с коэффициентом отражения переукрывающего слоя R_∞ следующим образом:

$$K/S = (1 - R_\infty)^2/(2R_\infty).$$

Эту формулу принято называть формулой ГКМ, а отношение *K/S* — функцией Гуревича — Кубелки — Мунка.

Уменьшение функции *K/S* приводит к увеличению коэффициента отражения и, следовательно, к росту укрывистости. Для уменьшения функции *K/S* желательно иметь максимальный коэффициент рассеяния *S*, который в свою очередь зависит от числа частиц пигмента и их размеров.

Все сказанное выше справедливо для частиц размером до 0,2—0,3 мкм. При увеличении степени дисперсности выше указанного предела укрывистость пигмента уменьшается. В этих условиях начинают действовать законы рассеяния света, по которым рассеяние, размер частицы и ее оптические показатели находятся в сложной зависимости.

Для определения укрывистости используют главным образом три метода.

Первый метод — визуальный, с использованием черно-белой шахматной доски. Сущность его заключается в нанесении лакокрасочного материала на стеклянную пластинку до тех пор, пока при наложении ее на шахматную доску перестанут различаться черные и белые квадраты. Зная массу лакокрасочного материала, его состав и площадь пластинки, легко рассчитать укрывистость пигмента (в г/м²).

Второй метод — **м е т о д к о н т р а с т н ы х о т н о ш е н и й**. Он основан на определении **к о э ф ф и ц и е н т а к о н т р а с т н о с т и**, т. е. отношения коэффициента яркости (отражения) покрытия на черной подложке к коэффициенту яркости этого же покрытия на белой подложке. Поверхность считается укрытой, если коэффициент контрастности покрытия достигает значения 0,98.

Для определения укрывистости этим методом лакокрасочный материал наносят на стеклянные пластины, высушивают и определяют его массу. Затем измеряют коэффициенты яркости покрытий на черной и белой подложках, рассчитывают коэффициент контрастности и строят график зависимости его от массы лакокрасочного покрытия. По точке пересечения полученной кривой с прямой, соответствующей коэффициенту контрастности 0,98, можно определить массу укрывающего слоя. Зная состав лакокрасочного материала и размер окрашенной пластины, можно рассчитать величину укрывистости (в г/м^2). Точное нахождение точки пересечения, соответствующей укрывающему слою, связано с большими погрешностями, так как полученная кривая с увеличением массы покрытия асимптотически приближается к прямой, соответствующей коэффициенту контрастности равному 1. Более достоверные результаты получаются, если строить график зависимости коэффициента контрастности от обратной толщины пленки.

Третий метод — **и н с т р у м е н т а л ь н о - м а т е м а т и ч е с к и й** — основан на теории Гуревича — Кубелки — Мунка. Сущность его заключается в определении коэффициентов яркости (отражения) покрытий различной толщины на черной и белой подложках (или на реальной серой подложке), расчете толщины укрывающего слоя и самой укрывистости. Расчеты эти весьма громоздки и проводятся на ЭВМ.

Интенсивностью называется способность пигмента сохранять свою окраску при смешении с другим пигментом. Если пигмент хроматический, под интенсивностью подразумевают *красящую способность*, а если пигмент белый — *разбеливающую способность*. Чем выше интенсивность пигмента, тем меньше его расход для получения лакокрасочного материала заданного цвета. Стоимость последнего также будет снижаться.

Цвет лакокрасочного материала, пигментированного смесью белого и хроматического пигмента, является результатом избирательного поглощения частицами хроматического пигмента света, рассеянного частицами белого пигмента. При этом возможны два случая.

В первом случае хроматический пигмент имеет низкий показатель преломления во всей видимой части спектра. Частицы такого пигмента будут играть роль светофильтра. К таким пигментам относится, например, железная лазурь. Свет, падающий на лакокрасочное покрытие, содержащее смесь белого пигмента и лазури, будет рассеиваться частицами белого пигмента и

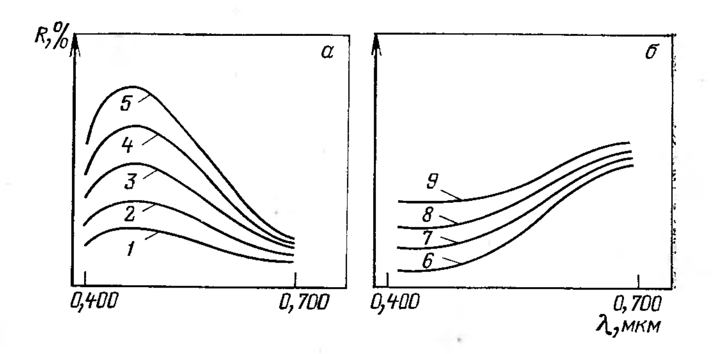


Рис. 5.9. Изменение коэффициента отражения (яркости) в смеси:
а — железной лазури с диоксидом титана; *б* — желтого свинцового крона с диоксидом титана;
1 — железная лазурь; *2—5* — железная лазурь в разбеле с возрастающим количеством TiO_2; *6* — желтый свинцовый крон; *7—9* — желтый свинцовый крон в разбеле с возрастающим количеством TiO_2

затем избирательно поглощаться частицами лазури. Отраженный от покрытия свет будет иметь синий цвет.

Во втором случае хроматический пигмент может иметь высокий показатель преломления в области максимума отражения и соответственно высокую рассеивающую способность в этой области. Следовательно, в максимуме отражения свет рассеивается как частицами белого, так и частицами хроматического пигмента. В минимуме же отражения рассеивают свет только частицы белого пигмента. К таким пигментам относится, например, желтый свинцовый крон. Лакокрасочное покрытие, содержащее смесь этого пигмента с белым, интенсивно рассеивает свет частицами обоих пигментов. Причем в синей области спектра рассеяние света будет происходить только частицами белого пигмента, а именно эта часть спектра поглощается частицами желтого свинцового крона. Покрытие, таким образом, окажется желтого цвета.

При изменении соотношения хроматического и белого пигмента в смеси спектры отражения будут меняться по-разному. При разбеле хроматического пигмента, не способного рассеивать свет (первый случай), в большей степени происходит увеличение R в минимуме поглощения (рис. 5.9, *а*). Если же хроматический пигмент имеет способность рассеивать свет в какой-либо части спектра (второй случай), то при его разбеле R будет расти в максимуме поглощения (рис. 5.9, *б*).

Интенсивность пигмента определяется главным образом величиной коэффициента поглощения K в максимуме поглощения. Увеличение K приводит к снижению количества хроматического пигмента, необходимого для придания смеси нужного цвета. Одновременно для придания смеси высокой насыщенности необходимо, чтобы в области максимума поглощения было минимальное рассеяние света. Отсюда следует, что интенсивность возрастает с увеличением функции K/S Гуревича — Кубелки — Мунка.

Интенсивность зависит от дисперсности пигмента. С ее увеличением функция K/S растет в максимуме поглощения, в то время как в минимуме поглощения она практически не зависит от дисперсности. При приближении K/S к определенному значению рост интенсивности замедляется. Дальнейшее увеличение дисперсности становится нецелесообразным. Оптимальный размер частиц пигмента можно рассчитать по соответствующим формулам.

На практике интенсивность определяют относительно эталонного пигмента [в % (масс.) или усл. ед.]. Для определения интенсивности белых пигментов (разбеливающей способности) их

обычно смешивают с ультрамарином. Хроматические пигменты для определения их красящей способности смешивают с цинковыми белилами. Полученные смеси сравнивают со стандартными. Оценка может быть произведена визуально или инструментальными методами. В последнем случае обычно определяют цветовое различие между двумя мало различающимися образцами. Более точные результаты могут быть получены при сравнении функций K/S, рассчитанных по R в максимуме поглощения исследуемого и эталонного образцов.

5.3.7. Свойства поверхности пигментов

Пигменты представляют собой высокодисперсные порошки с большой удельной поверхностью, поэтому роль процессов, протекающих на ней, велика.

Поверхность пигментов относится к высокоэнергетическим, имеющим поверхностное натяжение на границе с воздухом от 100 до 1000 мДж/м². Эта энергия распределена на поверхности неравномерно благодаря физической и химической неоднородности частичек пигмента. Так, точечные дефекты кристаллической структуры приводят к нестехиометричности соединения как в объеме, так и на поверхности. Например, для диоксида титана содержание кислорода в решетке меньше, чем в соответствии с формулой TiO_2. Для цинковых белил, наоборот, кислород содержится в избытке по сравнению с формулой ZnO. Присутствие посторонних ионов в кристаллической решетке приводит к ее деформации. Обычно такие дефекты концентрируются у поверхности, что и приводит к появлению участков с повышенной поверхностной энергией. Даже в случае идеальной поверхности ионы, расположенные на ребрах кристаллов и в его вершинах, являются координационно-ненасыщенными и вызывают энергетическую неоднородность поверхности.

Смачиваемость. Благодаря запасу свободной поверхностной энергии частицы пигмента всегда покрыты адсорбированным слоем газа и жидкости (воды). При изготовлении пигментированных лакокрасочных материалов необходимо вытеснить эти газы и влагу пленкообразующим веществом. Это возможно в том случае, когда пигмент хорошо смачивается последним.

Способность пигментов смачиваться жидкостями имеет большое значение, так как этим обусловливаются легкость их диспергирования в пленкообразующих веществах, агрегативная устойчивость пигментированных лакокрасочных материалов при хранении и разбавлении и т. д.

Смачивание — явление, происходящее на границе раздела трех фаз: твердой, жидкой и газообразной (воздух) или твердой и двух жидких.

Количественно смачивание характеризуется углом смачивания θ (рис. 5.10). Твердое тело смачивается жидкостью (лиофильно), если $0<\theta<90°$, и не смачивается (лиофобно), если $90°<\theta<180°$. Величина θ зависит от соотношений удельных свободных поверхностных энергий (поверхностного натяжения σ) на границе трех контактирующих фаз. Так, для плоской поверхности справедливо уравнение Юнга:

$$\cos\Theta = \frac{\sigma_{тв-г}-\sigma_{тв-ж}}{\sigma_{ж-г}},$$

где $\sigma_{тв-г}$, $\sigma_{тв-ж}$ и $\sigma_{ж-г}$ — поверхностные натяжения на границах раздела твердое тело — газ, твердое тело — жидкость и жидкость — газ.

Процесс смачивания зависит от свойств жидкости и твердого тела. Смачивание может происходить в том случае, если силы адгезии (межмолекулярное взаимодействие твердого вещества и жидкости) больше, чем силы когезии (межмолекулярное взаимодействие внутри жидкости). Способность тел смачиваться жидкостью определяется прежде всего химической природой взаимодействующих фаз. Например, водой и другими полярными жидкостями хорошо смачиваются вещества, поверхность которых образована анионами или атомами, способными к образованию водородных связей.

Смачивание осложняется неровностями твердой поверхности, необходимостью вытеснения с поверхности газов и жидкостей, необходимостью ориентации самих молекул смачивающей жидкости и др.

Особенно сильно осложнено смачивание высокодисперсных порошков. Изучение кинетики пропитки порошков является одним из методов оценки смачиваемости пигментов различными жидкостями.

При смачивании уменьшается запас свободной поверхностной энергии, поэтому происходит выделение тепла. Особенно значительное количество тепла выделяется при смачивании дисперсных материалов, к которым относятся и пигменты. *Теплота смачивания*, отнесенная к единице смачиваемой поверхности и единице массы пигмента, является важной характеристикой смачивания.

Много особенностей имеет процесс смачивания пигментов полимерами и их растворами. Так, например, для распределения макромолекул на твердой поверхности при образовании сплошного плотно упакованного поверхностного слоя необходимо, чтобы надмолекулярные структуры в растворах разрушались и из-

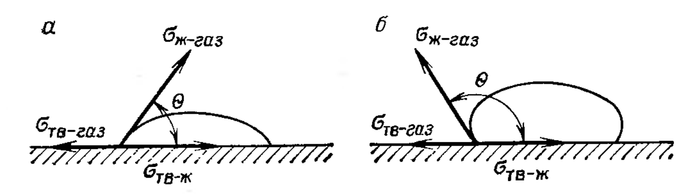


Рис. 5.10. Схема смачивания твердой поверхности каплей жидкости:
а — поверхность смачивается; *б* — поверхность не смачивается

меняли свою конфигурацию, что связано с дополнительными затратами энергии. В некоторых случаях отмечается даже отсутствие смачиваемости пигментов растворами полимеров. В этих случаях понятия лиофильности и лиофобности оказываются недостаточными.

Несмотря на то, что в настоящее время используются совершенные методы оценки смачиваемости пигментов, все же достаточно часто используется понятие *маслоемкости* пигмента или, реже, *лакоемкости* и *водоемкости.*

Маслоемкость — один из основных технических показателей пигментов, непосредственно связанных с их способностью смачиваться полярными жидкостями. Различают два типа маслоемкости: маслоемкость I рода — количество льняного масла в граммах, необходимое для получения пасты из 100 г пигмента, и маслоемкость II рода — количество льняного масла (или олифы) в граммах, необходимое для получения из 100 г пигмента готовой к употреблению краски.

Маслоемкость I рода главным образом зависит от способности пигмента смачиваться маслом и его дисперсности. С увеличением дисперсности пигментов маслоемкость заметно возрастает. Зависимость эта носит сложный характер, так как на маслоемкость влияют шероховатость поверхности, ее пористость, форма частиц и степень полидисперсности. При измельчении пигментов все эти свойства изменяются, поэтому в некоторых случаях изменение маслоемкости может оказаться незначительным. Маслоемкость II рода в основном зависит от формы частиц пигмента и его дисперсности. При увеличении дисперсности маслоемкость II рода всегда возрастает.

Для получения пигментированных лакокрасочных материалов большая маслоемкость нежелательна. Пониженная маслоемкость, обусловленная гидрофильностью пигмента, также нежелательна, так как полученные краски нестойки при хранении.

Адсорбционные свойства. Энергетическая неоднородность поверхности пигментов обусловливает их адсорбционную способность, т. е. способность адсорбировать различные вещества на поверхности. Эта способность имеет исключительно большое значение, так как для получения пигментированных лакокрасочных материалов высокого качества необходимо, чтобы макромолекулы олигомеров и полимеров за счет адсорбции образовывали мономолекулярные слои на поверхности пигмента.

Различают физическую и химическую адсорбцию (хемосорбцию). При физической адсорбции молекулы связываются с поверхностью физическими (дисперсионными) силами притяжения. При хемосорбции связь молекул с поверхностью осуществляется за счет обмена электронами или их обобществления. Оба эти вида адсорбции не всегда четко разграничиваются. Однако в настоящее время определен ряд критериев,

позволяющих установить особенности и различия физической и химической адсорбции.

Силы химической связи больше физических сил притяжения. Теплоты хемосорбции высокие и приближаются к теплотам химической связи. Подобно химической реакции, хемосорбция может осуществляться со значительной энергией активации. Физическая адсорбция не требует энергии активации; она всегда обратима. При хемосорбции величина энергии связи может стать настолько большой, что процесс практически становится необратимым. Хемосорбция, как всякая химическая реакция, специфична. Она всегда локализована на определенных центрах поверхности, имеющих соответствующий запас энергии (адсорбционные центры поверхности). На различных участках поверхности адсорбируются вещества с различными функциональными группами.

Особое значение для протекания адсорбции имеет наличие на поверхности пигмента ОН-групп, появление которых обусловлено адсорбцией пигментом влаги. В результате на поверхности пигмента появляются активные центры (ОН-группы), способные хемосорбировать вещества за счет образования водородных связей.

Кислотно-оснóвные свойства. Неорганические пигменты по химическому характеру поверхности могут быть отнесены к твердым кислотам или основаниям. Во многих случаях поверхность их обладает амфотерными свойствами. Например, TiO_2, Cr_2O_3, ZnS и $BaSO_4$ относятся к твердым кислотам, MgO — к твердым основаниям. Поверхности ZnO, Al_2O_3, SiO_2 обладают амфотерными свойствами.

Кислотно-оснóвные свойства поверхности пигментов имеют существенное значение в процессах пигментирования, поскольку они во многом определяют адсорбционные явления в системе.

Для полной характеристики кислотно-оснóвных свойств поверхности необходимо знать число активных центров, отнесенное к единице массы или единице поверхности пигмента, распределение этих центров по типу и силе. Для получения этих данных используют специальные методы исследования поверхности.

Химические свойства поверхности пигмента определяются как его химическим составом и кристаллическим строением, так и методом его получения и условиями хранения. Например, поверхность TiO_2 содержит кислотные группы. При прокаливании пигмента кислотность убывает, причем чем выше температура, тем быстрее она снижается. Изменение свойств поверхности TiO_2 обычно объясняют образованием гидроксильных групп и их десорбцией при высокой температуре.

Регулирование свойств поверхности. Свойства поверхности пигментов могут быть направленно изменены с помощью ее специальной обработки, называемой *модифицированием.* Этот процесс может быть *адсорбционным* и *химическим.*

Адсорбционное модифицирование проводится органическими и неорганическими веществами. В качестве органических веществ используют обычно поверхностно-активные вещества (ПАВ). Они наносятся на пигменты с целью органофилизации

их поверхности для улучшения диспергируемости в пленкообразующих веществах. При этом также повышается устойчивость пигментной дисперсии. Адсорбционное модифицирование проводится за счет адсорбции анионоактивных ПАВ на пигментах с основным характером поверхности и катионоактивных ПАВ на пигментах с кислотным характером поверхности. Неоднородность поверхности пигментов обусловливает необходимость комплексной модификации.

Выбор ПАВ зависит от того, в каком пленкообразующем веществе будет использован пигмент. Универсальная совместимость пигмента с любым видом пленкообразующего практически не может быть достигнута.

Химическое модифицирование пигментов достигается проведением на поверхности химических реакций (дегидратации, этерификации, алкилирования, алкоксилирования и др.). Эти процессы отличаются от хемосорбции выделением побочных продуктов реакции. Наиболее широко для химического модифицирования используются кремнийорганические соединения. Например, для модифицирования TiO_2 используются хлорсиланы.

Модифицирование пигментов неорганическими добавками проводят с целью улучшения цвета, повышения светостойкости, интенсивности и других свойств. Этот процесс приводит, как правило, к гидрофилизации поверхности и, следовательно, к ухудшению совместимости с пленкообразующими веществами. Поэтому модифицирование неорганическими веществами обязательно сопровождается модифицированием органическими веществами. Например, диоксид титана обрабатывают соединениями Zn, Al и Si, а затем ПАВ.

Особым видом модифицированных пигментов являются пигменты, заключенные в полимерную оболочку (микрокапсулированные пигменты), легко совмещающиеся с пленкообразователями.

5.3.8. Атмосферная и коррозионная стойкость

Лакокрасочные материалы применяют для окраски самых разнообразных машин, изделий, оборудования и сооружений, эксплуатируемых в различных климатических условиях. Естественно, что такие покрытия должны обладать *атмосферостойкостью*, т. е. стойкостью к воздействию комплекса таких факторов, как солнечная радиация, температура, влажность и т. п.

Пигмент, входящий в состав лакокрасочного покрытия, оказывает активное влияние на его атмосферостойкость. Например, пигмент, входящий в состав атмосферостойкого покрытия, должен быть светостойким и относительно термостойким.

Некоторые пигменты обладают *фотохимической активностью*, т. е. способностью фотохимически сенсибилизировать окислительно-восстановительные процессы, вызывая разрушение пленкообразующего вещества. Следствием этого является меление покрытия из-за разрушения поверхностных слоев пленкообразующего и обнажения пигментных частиц. Фотохимическая активность пигментов способствует также ускоренному старению лакокрасочного покрытия в целом. Фотохимической активностью обладают цинковые белила, диоксид титана, титанаты свинца, оксиды свинца, сульфид кадмия и др. Фотохимическая активность пигментов зависит от их кристаллической структуры, формы и размеров частиц, наличия примесей и др. Например, диоксид титана анатазной модификации обладает высокой фотохимической активностью, в то время как рутильная модификация практически фотохимически неактивна. Цинковые белила с частицами зернистой формы фотохимически активны, а с частицами игольчатой формы — менее активны.

Для изучения фотохимической активности пигментов используют следующие методы; фотохимического восстановительного обесцвечивания органических красителей; фотохимического окисления пленкообразующего вещества; оценки степени меления лакокрасочного покрытия.

Лакокрасочные покрытия являются наиболее распространенным средством для защиты металлов от коррозии. В большинстве случаев основную антикоррозионную функцию в покрытиях выполняют пигменты. По влиянию на коррозионные процессы пигменты делятся на *ингибиторы* (*антикоррозионные*), *нейтральные* и *стимуляторы*. Покрытия, содержащие антикоррозионные пигменты, защищают металл от коррозии даже при их повреждении; содержащие нейтральные пигменты таким свойством не обладают, а покрытия, содержащие пигменты-стимуляторы, при повреждении могут интенсифицировать процесс коррозии.

Различают два основных вида коррозионных процессов: химический и электрохимический.

При *химической коррозии* металл непосредственно взаимодействует с коррозионными агентами: газами или неэлектролитами. Доступ этих веществ к поверхности металла значительно затрудняется пигментированием покрытия. Некоторые пигменты к тому же способны адсорбировать и химически связывать коррозионно-активные газы, чем еще в большей степени затрудняют доступ их к металлу и, следовательно, значительно снижают скорость коррозионных процессов.

Наиболее частым видом коррозии является *электрохимическая*, которая протекает в среде электролита. Электрохимический процесс в отличие от химического основан на протекании анодной реакции, при которой атомы металла окисляются с последующей гидратацией ионов металла, и катодной реакции восстановления ионов водорода. Скорость электродных реакций и определяет скорость коррозии. Пигменты, входящие в состав антикоррозионного покрытия, либо изменяют кинетику электродных реакций, либо подавляют ее.

Присутствие электролита может быть обусловлено наличием в пигменте водорастворимых примесей. По этой причине, как уже отмечалось, количество водорастворимых примесей в пигменте должно быть минимальным.

Пигменты могут в значительной степени влиять на электродные процессы, т. е. на скорость электрохимической коррозии. Если, например, пигмент обладает окислительными или основными свойствами (оксиды свинца, хроматы свинца, цинка, калия-бария), он является пассиватором коррозии. Такой пигмент способствует повышению потенциала окрашиваемого металла (приближению его к потенциалам благородных металлов), уменьшению анодного тока и саморастворению металла.

Оценка атмосферостойкости и коррозионной стойкости пигментов производится, как правило, в комплексе с оценкой этих свойств лакокрасочных покрытий в целом. Так, атмосферостойкость покрытий испытывается либо в естественных условиях на специальных станциях, либо ускоренными лабораторными методами, имитирующими в той или иной мере натурные климатические условия. При оценке атмосферостойкости покрытия учитывается и состояние пигмента (цвет) после испытаний.

Влияние пигментов на защитные (антикоррозионные) свойства лакокрасочного покрытия можно оценить по изменению величины электродных потенциалов поверхности окрашенного металла. Оценить влияние пигментов можно также при определении состояния лакокрасочного покрытия после комплекса специальных испытаний (определение пористости, паропроницаемости, влагопоглощения, солепроницаемости и др.).

5.4. ПОЛУЧЕНИЕ ПИГМЕНТОВ

Пигменты относятся к веществам, производство которых было известно еще в глубокой древности. Так, например, способ производства свинцовых белил был открыт более чем за 2000 лет до н. э.

Ранее синтез пигментов рассматривался как процесс получения соединений определенного химического состава. В начале и особенно в середине нашего столетия развитие структурных методов исследования химических соединений позволило выявить связь кристаллической структуры пигментов с их свойствами. Оказалось, что для пигментов основным является не химический состав, который часто может быть переменным, а кристаллическое состояние, кристаллическая структура, размер и форма частиц. С этого времени синтез пигментов стал рассматриваться как направленный рост кристаллов.

5.4.1. Физико-химические основы получения пигментов

При получении пигментов протекают два основных процесса: химическая реакция и кристаллизация. Основными типами реакций при синтезе пигментов являются ионные реакции обмена, окислительно-восстановительные и реакции разложения. Они протекают в водных растворах, в твердой фазе и на границе раздела фаз. Подробно эти реакции будут рассмотрены при описании конкретных пигментов. Остановимся кратко на особенностях проведения этих реакций.

В водной среде реакции протекают при сливании двух или более растворов исходных веществ с большой скоростью. Концентрации растворов, как правило, составляют 10—12% (масс.). Синтез проводится при умеренных температурах (20—90 °C). При проведении реакции необходимо перемешивать реакционную массу. Равновесие реакций сдвинуто в сторону образования нерастворимого в воде пигмента. В водной среде получают хроматы свинца, железную лазурь и другие пигменты.

В твердой фазе реакции протекают при *переносе (диффузии) ионов* по дефектам кристаллической решетки. Скорость и полнота завершения реакции зависят от степени дисперсности исходных компонентов, степени их контакта, температуры и давления. Реакции протекают при высоких температурах— от 350 до 1200 °C. При перемешивании реакционной массы процесс значительно ускоряется. В твердой фазе получают ультрамарин, оксиды хрома и другие пигменты.

В ряде случаев реакции протекают на границе раздела фаз. Это главным образом реакции окисления кислородом воздуха твердых веществ или расплавов металла. Скорость реакции сильно зависит от температуры, которая обычно составляет 600—1100 °C, от величины поверхности раздела фаз (дисперсности окисляемого соединения), давления и интенсивности перемешивания. В качестве примеров пигментов, полученных окислением на границе раздела фаз, можно назвать оксиды свинца (глет и сурик).

Технологические способы получения могут включать описанные реакции в различных сочетаниях. Например, по реакции в водной среде можно получить соединение, которое затем подвергают термообработке для осуществления процессов в твердой фазе.

Протекание процессов кристаллизации достаточно сложно, однако знание их закономерностей необходимо для получения пигментов с определенными заданными свойствами.

Наиболее хорошо изучены процессы кристаллизации из водных растворов. Химическая реакция и выделение новой фазы (кристаллизация) могут протекать раздельно. В других случаях оба эти процесса так тесно связаны, что разделить их невозможно.

К первому случаю относится осаждение пигментов из раствора за счет реакций обмена. Например, соли свинца и хроматы реагируют при смешении их водных растворов с образованием первоначально пересыщенного раствора хромата свинца, из которого затем выделяется твердый осадок.

Ко второму случаю, при котором химическая реакция и образование новой фазы протекают совместно, относятся процессы осаждения оксидов путем гидролиза солей или при реакции обмена.

Процесс фазового превращения можно разделить на три кинетические стадии: образование зародышей; рост зародышей до макроскопических кристаллов; агрегация двух или нескольких кристаллов с образованием более крупных частиц.

Возможность вещества перейти из раствора в осадок определяется законом действующих масс. Константой равновесия реакции осаждения является произведение растворимости ПР. Для реакции

$$pA^{+} + qB^{-} \rightleftarrows A_pB_q$$

произведение растворимости равно:

$$ПР = (a_{A^{+}})^{p}(a_{B^{-}})^{q},$$

где $a_{A^{+}}$ и $a_{B^{-}}$ — активности соответствующих ионов.

В том случае, когда произведение активностей реагирующих ионов превысит ПР, равновесие сместится вправо, т. е. в растворе окажутся недиссоциированные молекулы, которые будут собираться в агрегаты. Эти агрегаты и являются зародышами новой фазы. Скорость их образования называют скоростью агрегации. Молекулы в агрегатах вначале располагаются хаотично, что является термодинамически невыгодным, поэтому происходит их самопроизвольная ориентация, что приводит к появлению дальнего порядка, и агрегаты превращаются в кристаллы. Скорость этого процесса называют скоростью ориентации.

Степень кристалличности и форма кристаллов зависят от соотношения скоростей агрегации и ориентации. Скорость агрегации зависит от степени пересыщения, т. е. отношения концентрации вещества в растворе c к его концентрации насыщения c_∞.

Графически эта зависимость приведена на рис. 5.11.

Как видно из рисунка, скорость образования агрегатов вначале очень мала, а затем резко возрастает при достижении степенью пересыщения c/c_∞ критической величины.

Скорость ориентации молекул в агрегатах зависит от их свойств и прежде всего от их полярности: чем выше полярность, тем больше склонность молекул к ориентации. Размер образующихся зародышей зависит от степени пересыщения и определяется формулой:

$$r = (c/c_\infty - 1)\eta^{k},$$

где k — постоянная величина; η — вязкость раствора; r — радиус зародышей.

При концентрациях, меньших растворимости вещества, процесс кристаллизации самопроизвольно протекать не может. Когда же концентрация вещества становится больше его растворимости (пересыщенный раствор), в этом случае возможно начало кристаллизации, т. е. появление зародышей, изменение свободной энергии ΔF зависит от размера образующихся кристаллов. При исследовании функции $\Delta F = f(r)$ установлено, что она проходит через максимум. Размер зародыша, соответствующий экстремуму (максимуму), носит название *критического* — $r_к$. Кристаллы, имеющие размеры несколько больше $r_к$, будут самопроизвольно расти, а имеющие размеры несколько меньше $r_к$ — растворяться, так как и в том, и в другом случае ΔF будет уменьшаться. Это согласуется со вторым законом термодинамики, по которому необходимым условием протекания какого-либо процесса является убыль свободной энергии.

Когда к зародышам критического размера присоединяется еще некоторое число молекул, образуется свободно растущий кристалл. Рост кристалла представляет собой сложный и многостадийный процесс, который включает, например, диффузию молекул к поверхности частицы, адсорбцию на поверхности частицы, внедрение в кристаллическую решетку и т. д. Рост кристалла катализируют винтовые дислокации, при этом процесс облегчается при наличии на ступенях дислокаций точечных дефектов.

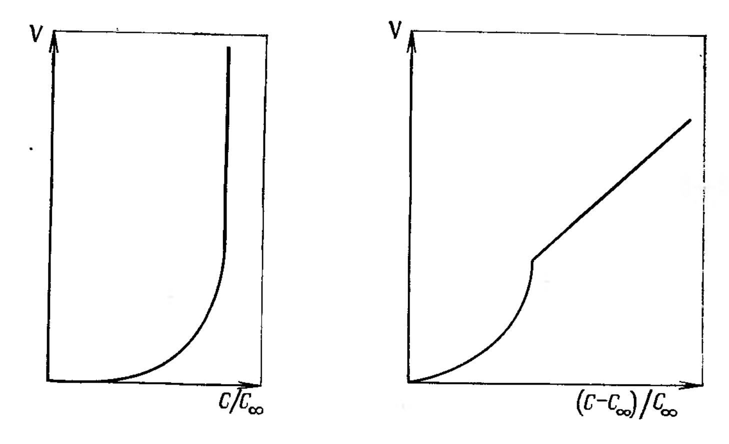


Рис. 5.11. Зависимость скорости агрегации частиц V от степени пересыщения раствора

Рис. 5.12. Зависимость скорости роста кристаллов от пересыщения раствора

Скорость роста кристалла зависит от пересыщения раствора, причем при малых значениях пересыщения зависимость подчиняется параболическому закону, а при больших значениях — линейному (рис. 5.12).

Образовавшиеся кристаллы вещества (пигментов) могут слипаться за счет поверхностных сил взаимодействия. В результате образуется осадок, состоящий из частиц, представляющих собой агрегаты двух и более первичных кристаллов. Образование таких агрегатов приводит к уменьшению степени дисперсности пигментов, от которой зависит целый ряд их ценнейших свойств. Поэтому технологический процесс проводят так, чтобы избежать излишнего агрегирования частиц, и, кроме того, готовый пигмент подвергают тщательному механическому измельчению.

В результате кристаллизации из растворов получают полидисперсные порошки. Распределение частиц по размерам является их важнейшим свойством (особенно для пигментов) и зависит от способа проведения кристаллизации. Различают непрерывную и периодическую кристаллизацию. При **непрерывной** кристаллизации кристаллы осаждаются при смешивании двух (или более) растворов, которые непрерывно подают в реакционный аппарат. Образующаяся суспензия выводится из аппарата также непрерывно. При достижении равновесного состояния пересыщение, скорость образования зародышей и средняя скорость кристаллов становятся постоянными. По мере образования зародышей часть их выводится из аппарата. Поэтому в готовом продукте будут присутствовать мелкие кристаллы в большом количестве, и чем они крупнее, тем меньше их образуется (рис. 5.13, *а*). Распределение частиц по размерам можно регулировать продолжительностью нахождения их в аппарате (продолжительностью отстоя). Чем больше будет это время, тем более пологой будет кривая.

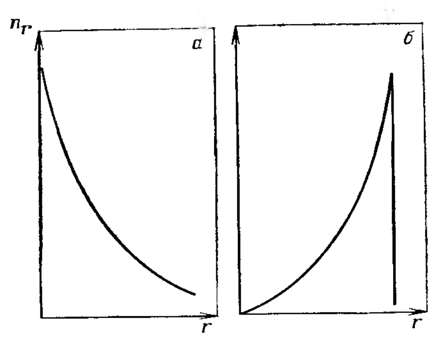


Рис. 5.13. Распределение числа частиц пигментов по размерам при непрерывной (*а*) и периодической (*б*) кристаллизации

При периодической кристаллизации пересыщение должно наступать мгновенно, например при встряхивании двух растворов. Образующиеся зародыши затем растут, а пересыщение уменьшается. Поэтому скорость образования новых зародышей будет уменьшаться. В системе всегда будет находиться большое количество крупных кристаллов (см. рис. 5.13, *б*).

Процессы кристаллизации из газовой фазы имеют много общего с кристаллизацией из растворов. Процессы кристаллизации в твердой фазе наименее изучены. Формально они также подразделяются на стадии образования и роста зародышей. Фазовые превращения в твердой фазе возможны только при условии, что они ведут к понижению свободной энергии системы. Скорость же превращений зависит от ряда факторов и, в частности, от наличия в структуре дефектов. Так, например, образование зародышей происходит преимущественно на границах зерен и дислокациях. Стадия роста зародышей определяется скоростью диффузии атомов или ионов, а диффузионные процессы протекают на границе зерен с большей скоростью, чем в объеме.

5.4.2. Технологические способы получения пигментов

Различают четыре технологических способа производства пигментов: способ осаждения; термический; комбинированный и механический. Кроме того, для производства некоторых пигментов (например, свинцовых белил) применяют электрохимический способ.

Способ осаждения широко используется в производстве для получения пигментов и наполнителей, представляющих собой самые различные по составу соли. Основными операциями технологического процесса являются: приготовление исходных растворов и их очистка; осаждение пигмента; его вызревание; отделение продукта от маточного раствора; отмывка продукта от водорастворимых примесей; сушка и измельчение.

Исходные растворы получают путем растворения соответствующих соединений (солей, кислот) в воде или при проведении химических реакций,

в результате которых получаются водные растворы требуемых веществ. Например, для получения свинцовых кронов предварительно готовят растворы солей свинца обработкой свинцового глета уксусной или азотной кислотами соответствующей концентрации. Из исходных растворов, если это необходимо, удаляют механические примеси и остатки сырья отстаиванием или фильтрованием.

Осаждение пигмента проводят при сливании исходных растворов в определенной последовательности. Для увеличения полноты протекания химической реакции и получения осадка нужной степени дисперсности реакционную массу выдерживают затем определенное время при перемешивании. Эта операция называется *вызреванием*. Осаждение пигмента и вызревание проводят без нагрева либо при умеренном нагреве до 90 °C.

Далее проводят отделение полученного пигмента от маточного раствора. Для этого образовавшуюся при синтезе суспензию «сгущают», т. е. дают возможность массе отстояться, после чего большую часть маточного раствора сливают, а сгущенную суспензию фильтруют. Маточный раствор содержит значительное количество побочных продуктов реакции (водорастворимые соли, кислоты или основания), а также примеси соединений тяжелых металлов. Во избежание загрязнения окружающей среды маточный раствор подвергают очистке от вредных примесей.

Пигмент, отделенный от маточного раствора, подвергают тщательной отмывке от растворимых примесей и только после этого сушат. В процессе сушки происходит агрегация частичек пигмента. Поэтому последующей операцией является измельчение пигмента с целью достижения заданной дисперсности.

В отдельных случаях операции сушки и измельчения не проводят, а пигмент переводят из водной пасты непосредственно в раствор пленкообразующего вещества. Эта операция носит название «отбивки воды», или «фляшинг-процесса». К водной пасте пигмента добавляют при перемешивании поверхностно-активные вещества и раствор пленкообразующего вещества. При этом происходит инверсия смачиваемости, т. е. пигмент, первоначально смоченный водой, смачивается пленкообразующим веществом. Отделившуюся воду удаляют вакуум-сушкой. При этом сохраняется высокая степень дисперсности пигмента, а также устраняется его пыление, что особенно важно при производстве токсичных пигментов или пигментов, образующих взрывоопасные смеси с воздухом.

Термический способ предусматривает окисление металла в паровой фазе и расплаве или получение пигмента в твердой фазе. Первый вариант, используемый главным образом при получении оксидов цинка и свинца, будет рассмотрен далее.

Второй вариант применяют для получения целого ряда пигментов, представляющих собой оксиды или соли металлов. Основными операциями технологического процесса в этом случае являются: приготовление исходной шихты; ее термическая обработка; отмывка полученного пигмента от водорастворимых примесей; сушка и измельчение пигмента.

Приготовление исходной шихты заключается в тщательном измельчении исходного сырья (каждого вида в отдельности) и совместном смешении компонентов в нужных пропорциях. Получаемая таким образом шихта имеет высокую однородность, что особенно важно для протекания химических и физико-химических процессов в твердой фазе.

Термическую обработку шихты проводят при 400—1000 °C. При этом протекают различные химические реакции и процесс кристаллообразования,

В том случае, когда в результате химических реакций образуются в качестве побочных продуктов водорастворимые соли, полученный пигмент подвергают отмывке от них. Для эффективного проведения этой операции продукт, полученный после термообработки, предварительно измельчают. Отмытый пигмент сушат и также измельчают для придания ему высокой степени дисперсиости.

Как правило, пигмент, полученный в твердой фазе, обладает повышенной твердостью, и, кроме того, при высокотемпературной обработке образуются очень прочные агрегаты частиц. Поэтому для облегчения процесса измельчения его проводят в присутствии смачивающей жидкости, например воды или водных растворов щелочи. После такого измельчения пигмент вновь отфильтровывают, сушат и измельчают уже в сухом состоянии.

Комбинированный способ (осадочно-прокалочный) состоит из двух основных стадий: выделения осадка и его термической обработки. Выделение осадка проводят по технологическому процессу получения пигментов способом осаждения, а термическую обработку осадка — по аналогии с получением пигмента в твердой фазе.

Механический способ используется для получения пигментов природного происхождения. При этом способе проводятся лишь механические процессы измельчения. Никакие химические реакции не осуществляются. Основными операциями технологического процесса являются: добыча руды; ее обогащение; грубый, средний размол и, наконец, измельчение частиц до заданных размеров. Измельчение проводят, как правило, в присутствии смачивающей жидкости. В отдельных случаях технологический процесс включает дополнительные операции, например термическую обработку.

5.4.3. Выпускные формы пигментов

Лакокрасочная промышленность выпускает готовые пигменты в различных формах, называемых *выпускными*. В настоящее время в основном выпускаются порошки. Порошкообразные пигменты могут иметь модифицированную поверхность. Они могут быть также микроизмельченными. Недостаток выпуска пигментов в такой форме очевиден: порошки, особенно высокодисперсные, сильно пылят, что приводит к потере ценного продукта и создает неблагоприятные санитарно-гигиенические условия при работе с ними. В некоторых случаях порошки можно превращать в гранулы. Пыление при этом значительно снижается, однако при изготовлении пигментированных лакокрасочных материалов создаются дополнительные трудности, связанные с разрушением гранул.

Очень удобной выпускной формой пигментов являются пасты (однопигментные), полученные проведением фляшинг-процесса. Такие пасты непосредственно используют для получения пигментированных лакокрасочных материалов, причем в этом случае необходимость в очень энергоемкой стадии диспергирования отпадает. Недостатком паст является их меньшая универсальность по сравнению с порошкообразными пигментами.

Известны выпускные формы пигментов, частицы которых заключены в толстую оболочку полимера. Такие пигменты называют *микрокапсулированными*. Они могут быть получены несколькими способами. Например, полимерная оболочка может быть сформирована из его расплава, напылена в псевдоожиженном слое и т. д. Можно также получить высокодисперсный микрокапсулированный пигмент при полимеризации или поликонденсации мономеров в присутствии пигментов.

Микрокапсулированные пигменты не пылят и хорошо совмещаются с пленкообразующими веществами. Однако и в этом случае универсальность применения пигмента меньше по сравнению с традиционными порошками, поскольку поверхностные свойства микрокапсул должны соответствовать свойствам пленкообразователя, для которого предназначен микрокапсулированный пигмент.

5.5. АХРОМАТИЧЕСКИЕ ПИГМЕНТЫ

5.5.1. Белые пигменты

Лакокрасочная промышленность выпускает пигментированные лакокрасочные материалы различных цветов и оттенков. Наиболее распространенными являются пигменты светлых оттенков. Обычно материалы светлых оттенков готовят на основе смесей пигментов; при этом содержание белых пигментов в смеси составляет до 80% (масс.). Таким образом, белые пигменты используют для изготовления не только белых, но и цветных лакокрасочных материалов.

В соответствии с классификацией группа белых пигментов представлена двумя классами химических соединений: оксидами и солями. Оксиды представлены двумя основными белыми пигментами — диоксидом титана и оксидом цинка (цинковыми белилами), на долю которых приходится подавляющая масса всех выпускаемых промышленностью пигментов. Из солей применение находят сульфид цинка, который чаще используется в виде литопона ($ZnS+BaSO_4$), и карбонат свинца (свинцовые белила). Литопон хотя по свойствам сильно уступает диоксиду титана и цинковым белилам, но зато значительно дешевле, что позволяет широко его использовать для получения строительных красок. Свинцовые белила находят ограниченное применение из-за исключительно высокой токсичности.

Диоксид титана

Свойства. Диоксид титана TiO_2 может кристаллизоваться в тетрагональной и ромбической сингониях. В тетрагональной сингонии диоксид титана имеет две модификации: анатаз и рутил, а в ромбической одну модификацию — брукит. Последняя модификация не обладает пигментными свойствами, поэтому практического применения не находит.

Свойства анатаза и рутила различаются:

	Анатаз	Рутил
Плотность, кг/м³	3700—3900	3700—4200
Твердость по Моосу, усл. ед.	5,5—6,0	6,0—6,5
Показатель преломления n_D^{20}	2,55	2,70
Укрывистость, г/м²	35—45	30—40
Удельная поверхиость, м²/г	9—15	7—20
Разбеливающая способность, усл. ед.	1150	1500

Спектры отражеиия рутила и анатаза характеризуются высоким отражением во всей видимой области и различаются в коротковолновой (менее 0,430 мкм) области, в которой рутил отражает примерно вдвое меньше, чем анатаз, поэтому он кажется желтее анатазной модификации. Белизна пигмента зависит и от степени дисперсности. С ее повышением пигмент кажется более белым, так как мелкие частицы повышают рассеивающую способность в коротковолновой части спектра и уменьшают в длинноволновой части. Повышению белизны диоксида титана способствуют также добавки флуоресцирующих красителей (оптических отбеливателей).

Диоксид титана способен образовывать с оксидами переходных металлов твердые растворы. При этом искажается кристаллическая решетка, и пигмент приобретает цветовой оттенок. Рутил более чувствителен к действию примесей, чем анатаз, поскольку легче образует с ними твердые растворы.

Для диоксида титана характерны явления фототропии и фотохимической активности. Фототропия проявляется в потемнении образцов диоксида титана, загрязненных примесями Fe, Cr, Ni, Mn и др. При освещении такие образцы становятся коричневыми, а в темноте вновь белеют. Объясняется это окислением находящихся в пигменте примесей в высшие оксиды. В темноте высшие оксиды вновь переходят в низшие.

Фотохимическая активность диоксида титана проявляется в ускоренном разрушении покрытий, в которых он содержится. Это обусловлено тем, что титан в диоксиде координационно не насыщен и катализирует окислительную деструкцию пленкообразователя. Пигмент при этом обнажается и может быть легко удален с поверхности покрытия. Происходит меление, которое проявляется тем в большей степени, чем более склонен к окислительной деструкции олигомер. Для снижения фотохимической активности пигмент подвергают модификации путем осаждения на поверхности частиц соединений Al, Si, Zn и др.

Недостатком диоксида титана (особенно анатазной модификации) является и его гигроскопичность. Это приводит к замедлению отверждения покрытий, а также к снижению их водопроницаемости. Для уменьшения гигроскопичности используют поверхностное модифицирование пигмента.

Диоксид титана химически инертен. Он не растворяется в большинстве органических и неорганических кислот (кроме концентрированной серной кислоты при нагревании и плавиковой), слабо растворяется в щелочах.

Получение. Диоксид титана получают в промышленности двумя методами: сульфатным и хлоридным. Сырьем являются титансодержащие руды, из которых наиболее ценными являются ильменит и рутил. Кроме того, могут использоваться высокопроцентные титановые шлаки, содержащие большое количество титана (до 75—80% TiO_2).

Сульфатный метод. В отечественной промышленности наиболее широко используется сульфатный метод получения диоксида титана. Ильмеиитовый концентрат, являющийся основным сырьем этого метода, состоит из титаната железа $FeO \cdot TiO_2$. Содержание TiO_2 в концентрате в зависимости от месторождения колеблется в пределах 44—60% (масс.), а содержание FeO — в пределах 18—35%. Кроме того, в состав концентрата входит до 18% Fe_2O_3 и в значительно меньшем количестве SiO_2, Al_2O_3, MgO, CaO, Cr_2O_3 и другие оксиды. Содержание хрома и тяжелых металлов в сырье не должно превышать 0,3%.

Технологический процесс включает четыре основные стадии: получение растворов сульфата титана; получение продукта гидролиза; термическую обработку продукта гидролиза; поверхностную обработку диоксида титана. Таким образом, производство пигментного диоксида титана осуществляется по комбинированному (осадочно-прокалочному) способу. Весь технологический цикл включает большое число операций. Это один из самых сложных многостадийных производственных процессов получения пигментов.

Получение растворов сульфата титана включает в себя несколько операций: разложение титансодержащего сырья; выщелачивание плава; восстановление Fe^{3+} в Fe^{2+}; очистку раствора от шлама; выделение $FeSO_4 \cdot 7H_2O$; концентрирование раствора.

Разложением называется операция обработки титансодержащего сырья серной кислотой. Скорость и степень разложения зависят от состава сырья и степени его измельчения, концентрации и количества серной кислоты, а также от температуры обработки. Обычно используется серная кислота концентрацией 85—89%. Количество ее должно быть достаточным для образования сульфатов всех металлов, входящих в состав сырья.

При взаимодействии концентрата с серной кислотой протекают следующие реакции:

$$TiO_2 + H_2SO_4 \rightarrow TiOSO_4 + H_2O;$$

$$FeO + H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4 + H_2O;$$

$$Fe_2O_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O.$$

Сульфаты других металлов, входящих в состав сырья, образуются аналогично.

Разложение проводят в специальном аппарате с коническим днищем, футерованном кислотоупорным материалом. В него заливают концентрированную (92—93%-ную) серную кислоту и затем при постоянном перемешивании сжатым воздухом загружают предварительно высушенный и измельченный концентрат. В зимнее время смесь подогревается паром до 80—90 °С, который подается через коническое днище аппарата. При конденсации пара происходит разбавление серной кислоты до концентрации 85—89% (масс.). В летнее время разбавление кислоты до этой концентрации проводят подачей в аппарат холодной воды.

Процесс разложения титансодержащего сырья протекает с выделением тепла, за счет которого реакционная масса нагревается до 180—220 °С с бурным выделением большого количества газов и паров воды. Реакционная масса вспенивается и увеличивается в объеме. Иногда даже происходит ее выброс из аппарата. По окончании бурной реакции, которая длится несколько минут, масса начинает затвердевать. Степень разложения сырья при этом составляет 85—87%. Для получения пористого плава через массу пропускают сжатый воздух. После этого происходит «вызревание» и охлаждение массы в течение 2—3 ч. Степень разложения концентрата в период вызревания возрастает до 95—97%.

Охлажденный до 80—90 °С плав подвергают выщелачиванию водой. При этом сульфаты титана, железа и других металлов переходят в раствор.

Полученный после выщелачивания плава раствор направляют на операции восстановления Fe^{3+} в Fe^{2+}. При этом часть Ti^{4+} переходит в Ti^{3+} (до 3—5 г/л). Наличие в растворе некоторого количества Ti^{3+} препятствует обратному окислению Fe^{2+} в Fe^{3+}. Операцию восстановления проводят при 70—75 °С в присутствии железных опилок, стружек или нарезанных отходов листового черного металла.

Раствор после восстановления освобождают от шлама, который представляет собой в основном неразложившийся концентрат и диоксид кремния. Предварительно проводят коагуляцию тонкодисперсных частиц шлама, образующих в растворе неоседающую взвесь. В качестве коагулянтов используют различные поверхностно-активные вещества (поливиниловый спирт, сульфанол, альбумин, некаль и др.).

Осветленный раствор поступает на вакуум-кристаллизацию для выделения кристаллического продукта $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. Кристаллизация железного купороса достигается охлаждением раствора до 10—15 °С за счет испарения воды в вакууме. Кристаллы железного купороса отделяют центрифугированием, а очищенный раствор сульфата титана упаривают. Полученный раствор называется *предгидролизным*. Раствор имеет сильнокислую реакцию. Содержание серной кислоты в нем характеризуется величиной кислотного фактора, т. е. отношением содержания активной кислоты (свободной и связанной с титаном) к содержанию солей титана в пересчете на TiO_2. Для предгидролизного раствора величина кислотного фактора составляет 1,9—2,1.

Получение продукта гидролиза состоит из следующих операций: приготовление зародышей; гидролиз раствора сульфата титана; отмывка и отбелка продукта гидролиза; его солевая обработка.

Растворы сульфата титана гидролизуют при нагревании с выделением в осадок нерастворимого гидроксида титана. Процесс этот значительно ускоряется в присутствии так называемых зародышей. Последние представляют собой тонкодисперсную взвесь гидроксида титана в воде. Частички взвеси могут иметь как анатазную, так и рутильную структуру. Введением в предгидролизный раствор зародышей определенной структуры можно вести направленный синтез пигмента необходимой кристаллической модификации.

Анатазные зародыши получают из растворов сульфата титана (до упаривания) разбавлением их водой и нейтрализацией раствором NaOH. Полученную суспензию выдерживают для вызревания при 60 °С в течение нескольких часов, а затем охлаждают. Концентрация готовых зародышей — около 25 г/л TiO_2.

Рутильные зародыши готовят из отбеленного продукта гидролиза обработкой его концентрированным раствором гидроксида натрия при нагревании и повышенном давлении. Полученную суспензию отмывают от избытка щелочи, нейтрализуют хлороводородной кислотой, кипятят в присутствии $TiCl_4$ и разбавляют до концентрации около 50 г/л TiO_2.

Гидролиз растворов сульфата титана проводят в стальных аппаратах, футерованных кислотоупорными плитками и снабженных освинцованными мешалками и змеевиками для нагрева и охлаждения реакционной смеси. Предгидролизный раствор нагревают до 60 °С, вводят зародыши в количестве 0,2—0,5% (в пересчете на TiO_2) и доводят до кипения (107—110 °С). При достижении степени гидролиза 70—75% к суспензии добавляют воду в количестве 35—40% по отношению к начальному объему раствора. Разбавлением снижают концентрацию кислоты в конце гидролиза и этим способствуют повышению степени гидролиза, так как высокий кислотный фактор замедляет скорость процесса. В результате гидролиза 95—97% титана переходит в осадок. Серная кислота и соли Fe^{2+} и других металлов обычно остаются в растворе.

Продукт гидролиза представляет собой гидратированный диоксид титана $TiO_2 \cdot nH_2O$, который обладает значительной адсорбционной способностью. Кроме того, в продукте гидролиза содержится значительное количество сульфатных ионов.

По окончании гидролиза суспензию охлаждают и фильтруют для отделения осадка. Получаемая при этом гидролизная серная кислота имеет концентрацию 20—25%. Ее направляют на утилизацию. Осадок отмывают водой и затем очищают от возможных примесей соединений железа и других металлов. Поскольку от результата этой операции зависит белизна готового пигмента, ее называют *отбелкой*. Для проведения отбелки суспензию, содержащую около 300 г/л TiO_2, обрабатывают 5—10%-ной чистой серной кислотой с добавлением цинковой пыли и нагревают до 90—95 °С. Отбелку ведут до появления в растворе $Ti_2(SO_4)_3$ в количестве около 0,5 г/л. При этом присутствующие примеси металлов (Fe, Cr, V) восстанавливаются и переходят в раствор. Их отмывают от осадка водой.

Отбеленная суспензия подвергается солеобработке, которая проводится по-разному в зависимости от того, какой модификации должен быть получен продукт. При получении анатаза к суспензии добавляют K_2SO_4 (или K_2CO_3) и фосфорную кислоту. Добавка фосфорной кислоты (0,5—0,6%) при последующей термической обработке продукта гидролиза способствует сохранению анатазной структуры. Кроме того, при этом улучшается формирование частиц пигмента, тормозится их чрезмерный рост и ускоряется выделение SO_3. Добавка K_2SO_4 (0,5—1,0%) способствует росту частиц и ускорению выделения CO_3.

После солеобработки высушенный продукт гидролиза подвергают термической обработке для получения диоксида титана. При этом происходят обезвоживание продукта гидролиза, удаление SO_3 и процессы структурообразования. Вода удаляется при 200—300 °С; при более высоких температурах (до 1000 °С) протекают все остальные процессы, на которые в значительной

степени влияют добавки, введенные при солеобработке. Обычно анатаз получают при температуре около 900 °С, а рутил — при температуре около 850 °С. На качество диоксида титана в значительной степени влияют условия прокаливания, поэтому этот процесс контролируется по цвету TiO_2 и его интенсивности.

Продукт после прокаливания охлаждают и направляют на измельчение и поверхностную обработку. Измельчение можно проводить сухим способом или мокрым в присутствии жидкого стекла и гидроксида натрия.

Поверхностная обработка (модификация) проводится с целью улучшения пигментных свойств диоксида титана путем осаждения на частицах соединений алюминия и цинка, а также органических веществ.

Отходами производства диоксида титана сульфатным методом являются значительные количества гидролизной кислоты (2 т 10%-ной H_2SO_4 на 1 т TiO_2) и железного купороса (3,5—4,5 т на 1 т TiO_2).

Некоторое количество гидролизной кислоты используется при разложении сырья и выщелачивании плава. Основная же масса ее подвергается выпариванию в аппаратах с погружными нагревателями. Упаренная кислота (75%-ная) используется для травления железа и в производстве удобрений. Разбавленные кислотные стоки, которые образуются при промывках, нейтрализуют известью. Железный купорос применяют в производстве железооксидных пигментов.

Технологическая схема производства пигментного диоксида титана сульфатным методом приведена на рис. 5.14.

Разложение концентрата проводят в аппарате *1*, куда его подают из бункера *2*, через питатель *3* шнеком *4*. Серную кислоту заливают из мерника *5*. Воду подают в аппарат через жидкостный счетчик *6*. Восстановление Fe^{3+} в Fe^{2+} проводится в двух последовательно установленных аппаратах *7*, снабженных мешалками и змеевиками для обогрева. Металлическую стружку или опилки загружают в первый аппарат *7* из бункера *8*. Коагуляция и отстаивание примесей проводятся в отстойнике непрерывного действия *9*. Шлам из него сливают в емкость *11*, снабженную мешалкой и змеевиком для обогрева. Осветленный раствор собирают в емкости *12*, откуда подают на вакуум-кристаллизаторы *13*. Выпавший осадок железного купороса отделяют от раствора в отстойнике *15* и центрифуге *16*. Чистый раствор подвергают контрольной фильтрации на фильтре *18* и собирают в емкости *19*. Для упаривания этого раствора используются два аппарата *20*. Анатазные зародыши готовят в аппарате *23*, в который подается раствор сульфата титана из емкости *19* и раствор NaOH из мерника *24*. Рутильные зародыши готовят в аппарате *25*, в который $TiCl_4$, HCl и раствор NaOH подают из мерников *26—28*, а суспензию — из емкости *44*.

Гидролиз растворов титана проводят в реакторе *32*, снабженном мешалкой и змеевиком для подачи пара или воды. Зародыши дозируются в реактор мерниками *30* и *31*. Предгидролизный раствор поступает из емкости *22*, а вода — через жидкостной счетчик *33*. По окончании гидролиза полученную суспензию сливают в емкость *34*, откуда ее подают на вакуум-фильтр *35* с намывным слоем для отделения гидролизной кислоты, которую затем направляют на утилизацию, а продукт гидролиза подают в репульпатор *37*, где его отмывают водой. Из репульпатора *37* суспензия поступает на вакуум-фильтр *38*. Вторая отмывка продукта гидролиза проводится аналогично. Отмытый продукт разбавляют водой в емкости *39* и подают на отбелку в аппарат *40*. Сюда же подают серную кислоту из мерника *41* и цинковую пыль. После отбелки суспензию фильтруют на вакуум-фильтре *42*, репульпируют для отмывки от солей в репульпаторе *43* и вновь фильтруют. В емкости *44* отбеленную суспензию вновь разбавляют водой и подают на солевую обработку в аппарат *45*. Затем после отделения на вакуум-фильтре *46* воды от продукта его подают на термообработку во вращающуюся трубчатую печь *47*. Готовый продукт охлаждают в барабане *48* и через бункер *49* подают на сухое или мокрое измельчение.

Основными недостатками сернокислотного метода производства диоксида являются многостадийность и сложность процесса, а также значительный расход серной кислоты. К достоинствам этого метода можно отнести возможность использования сравнительно бедного титансодержащего сырья.

Х л о р и д н ы й м е т о д. При этом методе в качестве основного сырья используют рутиловые концентраты и титанистые шлаки с высоким содержанием титана. По этому методу технологический процесс включает следующие основные стадии: хлорирование сырья с целью получения тетрахлорида титана; очистку тетрахлорида титана; перевод тетрахлорида в диоксид титана; последующую обработку диоксида титана.

Тетрахлорид титана — бесцветная или слабоокрашенная жидкость, дымящая на воздухе вследствие образования твердых продуктов гидролиза с влагой. Химически активное вещество. Получают $TiCl_4$ хлорированием титансодержащего сырья при 700—1000 °С в присутствии восстановителей (обычно кокса). При этом протекают реакции:

$$TiO_2 + 2C + 2Cl_2 \rightarrow TiCl_4 + 2CO;$$

$$TiO_2 + C + 2Cl_2 \rightarrow TiCl_4 + CO_2.$$

При хлорировании образуются не только $TiCl_4$, но и хлориды примесей, содержащихся в исходном сырье. Очистка тетрахлорида титана от примесей является сложным процессом. Он включает отделение от $TiCl_4$ твердых и растворимых примесей и ступенчатую ректификацию. Процесс сложен и в аппаратурном оформлении вследствие высокой реакционной способности $TiCl_4$ и необходимости полной герметизации аппаратуры.

Диоксид титана из $TiCl_4$ может быть получен тремя способами: гидролизом водного раствора, парофазным гидролизом и сжиганием в кислороде.

Способ гидролиза водных растворов $TiCl_4$ практического значения не имеет, так как отходом его является хлороводородная кислота с концентрацией 10—15%, которая не находит применения. Кроме того, рутильный диоксид титана, полученный этим способом, значительно уступает по свойствам рутилу из сернокислых растворов.

Парофазный гидролиз протекает с одновременным обезвоживанием продуктов гидролиза при 300—400 или 900—1100 °С. Этим способом можно получить диоксид титана с высокими пигментными показателями как анатазной, так и рутильной модификации. Однако и этот способ практического значения не имеет.

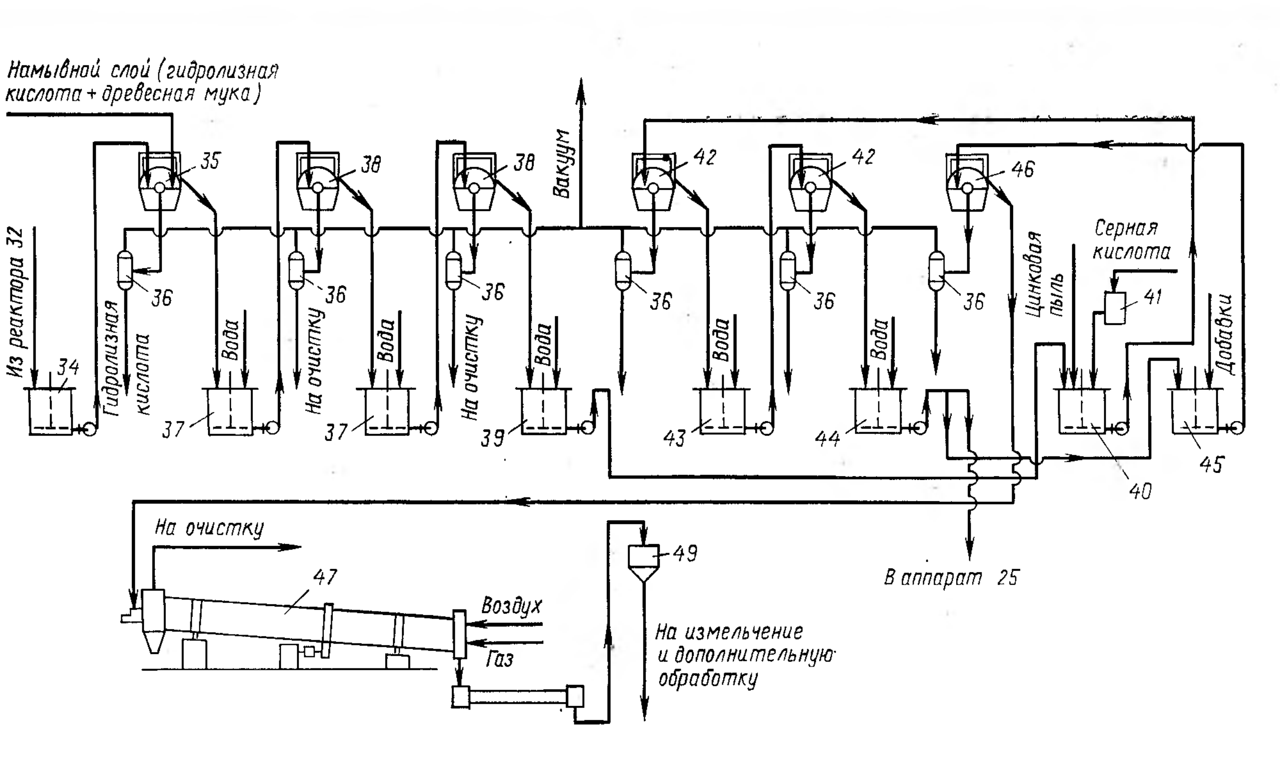


Рис. 5.14. Технологическая схема производства пигментного диоксида титана сульфатным методом:

1 — аппарат для разложения концентрата; *2, 8, 49* — бункера; *3* — питатель; *4* — шнек; *5, 10, 21, 24, 26—28, 30, 31, 41* — мерники; *6, 33* — жидкостные счетчики; *7* — аппарат для восстановления оксида железа; *9, 15* — отстойники; *11, 12, 14, 17, 19, 22, 34, 39* и *44* — емкости; *13* — вакуум-кристаллизатор; *16* — центрифуга; *18* — фильтр; *20* — вакуум-выпарные аппараты; *23* — аппарат для приготовления анатазных зародышей; *25* — аппарат для приготовления рутильных зародышей; *29* — поглотительная колонна; *32* — реактор; *35, 38, 42, 46* — вакуум-фильтры; *36* — гидравлический затвор; *37, 43* — репульпаторы; *40* — аппарат для отбелки; *45* — аппарат для солеобработки; *47* — трубчатая печь; *48* — охладительный барабан

Наибольшее применение имеет способ сжигания $TiCl_4$ в кислороде:

$$TiCl_4 + O_2 \rightarrow TiO_2 + 2Cl_2.$$

Эта реакция необратима. Ее проводят в присутствии избытка кислорода, причем последний предварительно осушают во избежание образования HCl. Выделяющийся при этом хлор вновь используют при получении $TiCl_4$ из титансодержащего сырья. Использование хлора в замкнутом технологическом процессе является большим преимуществом этого способа, поскольку дает возможность резко сократить количество отходов. Сжиганием $TiCl_4$ в кислороде можно получать диоксид титана как анатазной, так и рутильной модификации. Первый получается при температурах 1000—1100 °С, а второй — при 1300 °С.

Процесс получения пигмента сжиганием $TiCl_4$ в кислороде очень сложен, так как вследствие высокой скорости реакции возможно образование TiO_2 с дефектной кристаллической решеткой и большой поверхностной активностью. При высокой температуре образующиеся частицы пигмента склонны к агрегации и спеканию. Для облегчения регулирования процесса можно разбавлять кислород азотом, но это диктует необходимость регенерации хлора из его смеси с азотом.

Из-за сильного корродирующего действия $TiCl_4$ и хлора аппаратурное оформление процесса также оказывается сложным. Основными видами аппаратуры являются испарители $TiCl_4$, перегреватели паров $TiCl_4$ и кислорода, горелки, реакционные аппараты и улавливающие устройства.

В настоящее время в качестве источников нагревания наибольшее значение имеют плазмотроны. Для получения плазмы используется вольтова дуга или индукционный способ нагрева. Применение плазмотронов дает возможность исключить использование перегревателей кислорода, что значительно упрощает аппаратурное оформление процесса. Кроме того, при использовании плазмотрона можно варьировать в широких пределах температурные условия процесса и, следовательно, свойства пигмента.

Отходами производства диоксида титана описанным способом являются сточные воды газоочистки. Они представляют собой 10%-ную хлороводородную кислоту и раствор гипохлорита кальция. Количество этих вод составляет менее 1 т на 1 т готового продукта.

Применение. Пигментный диоксид титана применяется при изготовлении пластических масс, резины, бумаги и т. п. Используется он также в текстильной, радиоэлектронной, металлургической, стекольной и других отраслях промышленности. Однако основная масса диоксида титана (около 60%) используется для пигментирования лакокрасочных материалов, в том числе и водоэмульсионных.

В зависимости от назначения выпускают различные марки пигментного диоксида титана с поверхностной обработкой (модификацией) или без нее. Например, анатазный диоксид титана марки А-1 без поверхностной обработки применяют для покрытий внутри помещений, а диоксид титана марки А-01, обработанный соединениями Al и Si, — для покрытий кожи. Рутильный диоксид титана марки Р-1 без поверхностной обработки предназначен для «неответственных» наружных покрытий; марки Р-01, обработанный соединениями Al и Si,— для покрытий средней атмосферостойкости; марки Р-01, обработанный соединениями Al, Si и Zn,— для наружных покрытий с высокой атмосферостойкостью.

Цинковые белила

Свойства. Цинковые белила по химическому составу представляют собой оксид цинка, содержание которого в зависимости от способа получения может составлять от 91 до 99,7%. Основными примесями являются оксиды Cd и Pb, а также водорастворимые соли. Цвет цинковых белил с максимальным содержанием ZnO — чисто-белый. Примеси придают им желтоватый оттенок. При нагревании белый цвет переходит в желтый, а при охлаждении — вновь восстанавливается.

Цинковые белила растворяются в щелочах и кислотах. На воздухе они поглощают диоксид углерода, образуя карбонат цинка. Реагируют цинковые белила и со свободными жирными кислотами маслосодержащих пленкообразующих веществ, образуя мыла, которые улучшают защитные свойства лакокрасочного покрытия. Срок службы такого покрытия удлиняется также за счет того, что оксид цинка взаимодействует и с низкомолекулярными кислотами — продуктами деструкции пленкообразующего вещества. Способность образовывать цинковые мыла приводит к улучшению смачиваемости пигмента, облегчает диспергирование его в пленкообразующих веществах и способствует образованию пространственных структур в красках, что повышает их стабильность.

Из-за химической активности цинковые белила не могут применяться для пигментирования пленкообразующих веществ с повышенными кислотными числами, поскольку в этом случае может произойти загустевание краски.

Укрывистость цинковых белил 110—140 г/м², маслоемкость 12—16; показатель преломления 1,95—2,05; плотность 5500 кг/м³.

Форма и размер частиц цинковых белил зависят от способа получения. В свою очередь форма и размер частиц сильно влияют на свойства пигментов. Белила с очень высокой степенью дисперсности обладают повышенной фотохимической активностью, которая обусловливает меление покрытий. Оптимальный размер частиц цинковых белил, применяемых в лакокрасочной промышленности,— 0,4—0,6 мкм. При такой дисперсности меление покрытия проходит в незначительной степени. Игольчатая

форма частиц также способствует повышению атмосферостойкости покрытий.

Свойства цинковых белил во многом зависят от способа их получения. Подробнее об этом будет сказано ниже.

Цинковые белила нетоксичны, однако попадение их в организм человека не безвредно.

Получение. Сырьем для получения цинковых белил служат либо металлический цинк, либо цинксодержащие руды (смитсонит) и различные отходы, содержащие до 30—50% оксида цинка. В зависимости от вида исходного сырья различаются и методы получения пигмента.

Получение цинковых белил из металлического цинка сводится к плавлению и испарению цинка с последующим окислением паров кислородом.

Одновременно происходит и окисление паров содержащихся в металлическом цинке примесей Cd и Pb. Присутствие этих примесей приводит к ухудшению цвета и других свойств пигмента. Поэтому в качестве исходного сырья необходимо использовать металлический цинк очень высокой степени чистоты. Обычно это электролитический цинк с содержанием основного вещества от 99,95—99,98%. Иногда используется цинк меньшей степени чистоты с содержанием цинка 98,7%.

Плавление и испарение цинка проводятся либо в муфелях, либо во вращающихся барабанных печах.

Муфель представляет собой полый цилиндр из огнеупорного материала. С одной стороны он закрыт крышкой, с другой — имеет отверстие для загрузки металлического цинка и выхода его паров. Иногда используются муфели другой формы (овальные, с плоским днищем). Муфели устанавливаются в специальные печи в один или два ряда. Число муфелей в одной печи может достигать 28. Нагревают муфели продуктами сгорания топлива (чаще всего природного газа) с температурой 1300—1500 °С. Топливо сжигают в горелках, расположенных, как правило, с обоих торцов печи. Металлический цинк в виде слитков (чушек) вручную загружается в муфели через камеру, расположенную в передней части печи. Эта камера носит название окислительной («окислительный колодец»), поскольку в ней происходит окисление паров цинка кислородом воздуха, который попадает в камеру за счет подсоса.

Преимуществом муфельных печей является то, что пары цинка и оксид цинка не соприкасаются с продуктами сгорания топлива, вследствие чего получаются белила высокой степени чистоты (до 99,0—99,7% ZnO). К недостаткам муфельных печей можно отнести: невозможность регулировать процессы окисления и испарения, ручные операции загрузки цинка, низкий тепловой коэффициент полезного действия печи и др.

Вращающаяся барабанная печь (внутренний диаметр барабана 0,8—1,1 м, длина 1,7—2,5 м) изготавливается из стали и футеруется огнеупорным кирпичом. Барабан приводят во вращение с частотой 0,5—1,0 об/мин специальным приводом. В торцовых крышках барабана имеются отверстия. В одно из них загружается металлический цинк, в другое — поступают продукты сгорания топлива. Пары цинка выходят из барабана и попадают в окислительную камеру, расположенную со стороны загрузки цинка. В барабане на поверхности расплавленного цинка образуется пленка оксида, которая затрудняет его испарение; при вращении барабана эта пленка разрушается. Кроме того, при вращении расплавленный цинк растекается, что увеличивает поверхность (зеркало) испарения. Это в свою очередь обусловливает увеличение производительности печи.

Загрузка цинка в барабан может проводиться вручную или механическим способом с помощью автоматической штанги и вертикального пульсирующего конвейера. Были также предприняты попытки загружать цинк в предварительно расплавленном виде. К недостаткам барабанной печи следует отнести то, что на ее футеровке постепенно откладывается плотный слой шлака, состоящий главным образом из оксида цинка. Обычно раз в смену или сутки стенки печи очищают от этой «шубы» вручную с помощью скребка. Однако этот слой накапливается с течением времени, что приводит к уменьшению рабочего пространства печи и утяжелению ее. В свою очередь это обусловливает повышенный расход электроэнергии на вращение печи. Поэтому через каждые 5—8 сут. (иногда раз в месяц) печь останавливают и очищают с помощью пневмоинструмента или фрезы. При чистке печи топку и окислительную камеру отводят в стороны. Для этой цели топка делается откатной или подвесной, а окислительная камера — откатной.

Несмотря на то что по качеству печные белила несколько уступают муфельным, процесс производства во вращающихся печах является более прогрессивным из-за непрерывности испарения цинка и возможности управления процессами окисления, что обусловливает стабильность свойств получаемого продукта; при этом обеспечивается механизация загрузки металлического цинка в печь. Кроме того, значительно снижается расход топлива и улучшаются условия труда обслуживающего персонала.

Образовавшаяся в окислительных камерах суспензия цинковых белил попадает далее в сложную уловительную систему. Непосредственно после окислительной камеры суспензия поступает в уравнительную (расширительную) камеру, где осаждаются грубодисперсные частицы. Осевшие в бункерах этой камеры частицы цинковых белил накапливаются и периодически выгружаются. Этот промежуточный продукт («камерные белила») может использоваться самостоятельно или добавляться к готовому продукту. В уравнительной камере взвесь белил охлаждается до 800 °С и затем поступает по белилопроводу в систему фильтров. Белилопровод имеет достаточно большую длину (250—350 м) для обеспечения охлаждения суспензии до 100 °С. По ходу белилопровода могут быть установлены шиберы для подсасывания наружного холодного воздуха. В том случае, когда температура суспензии белил превысит 100 °С, возможно загорание тканей уловительных фильтров.

Охлажденная взвесь цинковых белил попадает в систему рукавных фильтров с автоматическим встряхиванием. Белила оседают на фильтрующей перегородке, а воздух проходит через нее и выбрасывается в атмосферу, предварительно пройдя циклон и фильтр для дополнительной очистки от твердых частиц. Белила из указанных фильтров системой шнеков и элеваторов подаются на автоматизированную упаковочную машину.

Цинковые белила, полученные в барабанных вращающихся печах, имеют меньшую степень дисперсности, чем белила, полученные в муфельных печах, однако вследствие игольчатой формы частиц печных белил они обладают меньшей фотохимической активностью. Поскольку продукты сгорания топлива соприкасаются в печи с расплавленным цинком и его парами, печные белила имеют несколько худшие показатели по химическому составу, чем муфельные. Так, содержание оксида цинка в печных белилах 98—99%, соединений свинца (в пересчете на PbO) — 0,1—0,3%, водорастворимых солей — 0,4—0,5%.

Отходами производства цинковых белил, как муфельных, так и печных, являются серый оксид цинка и поддувальные шлаки. По химическому составу это в основном оксид цинка с примесями металлического цинка и других металлов. Эти отходы используются в производстве литопона.

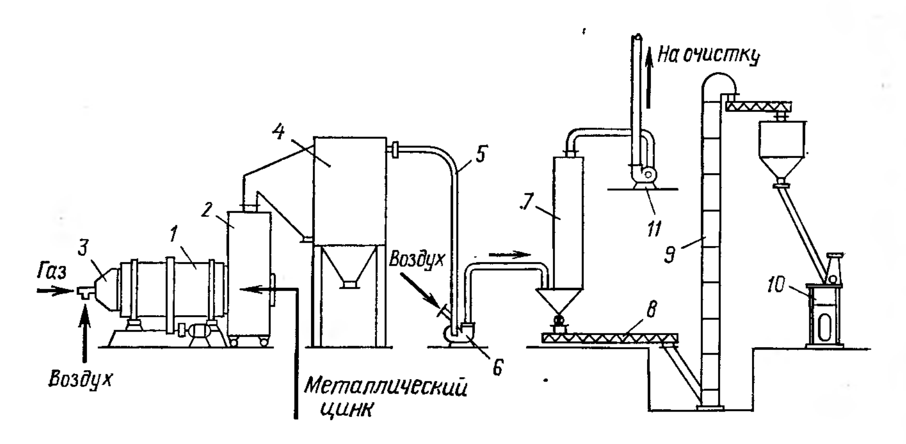


Рис. 5.15. Технологическая схема производства цинковых белил во вращающихся барабанных печах:
1 — вращающаяся барабанная печь; 2 — окислительная камера; 3 — топка; 4 — уравнительная камера; 5 — белилопровод; 6 — воздуходувка; 7 — рукавный фильтр; 8 — шнек; 9 — элеватор; 10 — упаковочная машина; 11 — вытяжной вентилятор

На рис. 5.15 приведена технологическая схема производства цинковых белил во вращающихся барабанных печах.

Металлический цинк загружается в барабан вращающейся печи *1* через окислительную камеру *2*. Природный газ сжигается в топке *3* и поступает в рабочее пространство печи. Суспензия оксида цинка из окислительной камеры *2* поступает в уравнительную камеру *4* и затем — в белилопровод *5*. Улавливание белил осуществляется в рукавных фильтрах *7*. Готовый продукт шнеком *8* и элеватором *9* подается в упаковочную машину *10*. Движение суспензии белил в уловительной системе обеспечивается воздуходувкой *6* и вытяжным вентилятором *11*.

Получение цинковых белил из цинкосодержащего сырья предусматривает прокаливание сырья в смеси с углем при температуре около 1300 °С. При этом происходит восстановление цинка до металлического, его плавление и испарение. После этого пары цинка окисляются кислородом воздуха, и образовавшийся оксид цинка улавливают по рассмотренной уже выше схеме.

Для восстановления, плавления и испарения цинка в настоящее время используют печи непрерывного действия с движущейся колосниковой решеткой. Поскольку процесс протекает в твердой фазе, исходное сырье и уголь тщательно измельчают, смешивают в необходимой пропорции и затем вновь измельчают. Для снижения пыления, потерь сырья и улучшения условий труда подготовленная шихта брикетируется или гранулируется. Эти брикеты или гранулы подаются на непрерывно движущуюся колосниковую решетку со слоем раскаленного до 1250—1300 °С угля (также брикетированного или гранулированного) в рабочей камере печи, где и происходит восстановление, плавление и испарение цинка. Часть этих паров окисляется в рабочей камере

кислородом воздуха, который подают через дутьевые короба. Образующаяся суспензия поступает затем в окислительную камеру, где оставшиеся пары цинка доокисляются.

Вместо угля в качестве восстановителя в производстве цинковых белил из цинкосодержащего сырья могут быть использованы продукты сгорания природного газа. Метод этот перспективен, так как позволяет получать белила высокой степени дисперсности с содержанием оксида цинка 98—99%.

Известны и другие способы получения цинковых белил из цинксодержащего сырья, в том числе и гидрометаллургические способы. Последние в перспективе могут найти промышленное применение, поскольку сырьем в них служат отходы цветной металлургии.

Литопон

Литопон представляет собой механическую смесь сульфида цинка и сульфата бария $ZnS+BaSO_4$. Если эти компоненты находятся в эквимольном соотношении, литопон называют «нормальным». Литопон же с бóльшим количеством ZnS носит название «высокопроцентного», а с меньшим — «низкопроцентного».

Свойства. Пигментные свойства литопона зависят от содержания в нем ZnS: чем оно выше, тем лучше свойства пигмента. Ниже приводятся свойства нормального литопона: плотность 4300 кг/м^3, показатель преломления 2,0; маслоемкость 11—15; укрывистость 110 г/м^2; размер частиц 0,5—1,0 мкм. Литопон щелочестоек, но не стоек к действию неорганических кислот, которые разлагают его с выделением H_2S.

Основным недостатком литопона является его чувствительность к действию света. В присутствии ZnO, влаги и водорастворимых солей при коротковолновом облучении пигмент темнеет в результате восстановления цинка до металлического состояния.

Преимуществом литопона является то, что он содержит значительно меньше цинка, чем цинковые белила, и потому дешевле.

Получение. Сырьем для получения литопона служат цинксодержащие отходы (обожженные цинковые концентраты, отходы переработки лома цветных металлов, производства цинковых белил и др.), природный сульфат бария (тяжелый шпат, или барит), уголь и серная кислота.

Литопон получают комбинированным осадочно-прокалочным способом. Технологический процесс состоит из трех основных стадий: получение растворов сульфида бария; получение растворов сульфата цинка; осаждение литопона-полуфабриката и переработка его в готовый продукт.

Сульфид бария получают восстановлением природного сульфата бария (тяжелого шпата, или барита) в присутствии угля в трубчатых вращающих-

ся печах при 900—1000 °С:

$$BaSO_4 + 2C \rightarrow BaS + 2CO_2.$$

Полученный после восстановления плав содержит кроме основного вещества (75—77%) другие соединения бария ($BaCO_3$, $BaSiO_3$ и др.), некоторые количества невосстановленного барита, кремнезем, уголь и др. Плав подвергают мокрому измельчению в шаровой мельнице и выщелачиванию водой, в результате чего BaS переходит в раствор. Механические примеси отделяют от раствора отстаиванием и фильтрованием, а раствор сульфида бария (содержание BaS составляет 140—150 г/л) поступает на осаждение литопона-полуфабриката.

Для получения раствора сульфата цинка используется цинксодержащее сырье, которое включает соединения цинка (в пересчете на металлический цинк) до 70—80%, а также примеси (Fe, Al, Mn, Cd, Ni, Cu и др.). Это сырье обрабатывается раствором серной кислоты с концентрацией 180—200 г/л. При этом в раствор переходят сульфаты Zn, Fe, Mn, Cd, Ni, Cu. Если в сырье присутствует свинец, он образует сульфат свинца, нерастворимый в растворе серной кислоты и остающийся в осадке. Оксиды олова не взаимодействуют с серной кислотой. В осадке остаются и другие нерастворимые примеси сырья. Этот осадок отфильтровывают и направляют на заводы цветной металлургии.

Осветленный раствор сульфата цинка освобождают далее от примесей других металлов. Примеси железа выводят из раствора в виде осадка $Fe(OH)_3$. Для этого железо предварительно переводят из двух- в трехвалентное состояние. В качестве окислителей могут использоваться кислород воздуха, перманганат калия, белильная известь, гипохлорит натрия. Чаще всего применяют гипохлорит натрия, который получают из белильной извести непосредственно в цехе.

Одновременно с удалением железа раствор сульфата цинка очищается и от соединений марганца. Выпадающий при этом осадок, являющийся отходом производства, отфильтровывают.

От примесей солей Cd, Ni и Cu раствор сульфата цинка очищают восстановлением их до металлов. Для этого к раствору добавляют цинковую пыль. Образовавшийся осадок отфильтровывают и направляют на переработку на заводы цветной металлургии. Очищенный же раствор подвергают контрольной очистке от следов железа и марганца.

К готовому раствору цинкового купороса (содержание $ZnSO_4$ 300—350 г/л) добавляют небольшое количество сульфата кобальта, который способствует образованию светостойкого литопона.

Кроме описанного способа получения раствора цинкового купороса, известен еще способ его получения хлорирующим обжигом. В качестве цинксодержащего сырья в этом случае используются колчеданные огарки, получающиеся при производстве серной кислоты. Эти огарки, тщательно измельченные и смешанные с хлоридом натрия, подвергают обжигу. В результате образуется плав, содержащий сульфат цинка, хлорид цинка и сульфат натрия. Плав выщелачивают водой и освобождают от примесей сульфата натрия и тяжелых металлов. Полученный раствор, содержащий $ZnSO_4$ и $ZnCl_2$, используют для получения литопона с высоким содержанием ZnS. Выделенный при очистке раствора сульфат натрия используют для получения высококачественного наполнителя — бланфикса, по составу представляющего собой сульфат бария. Другим осадителем является хлорид бария, образующийся как побочный продукт при осаждении «высокопроцентного» литопона. В нашей стране метод хлорирующего обжига не нашел применения, однако он представляет интерес, так как при его применении обеспечивается комплексное использование сырья.

Литопон-полуфабрикат получают при сливании двух исходных растворов BaS и $ZnSO_4$. При этом протекает обменная реакция:

$$BaS + ZnSO_4 \rightarrow ZnS + BaSO_4.$$

Кроме этой основной реакции протекают еще и побочные, приводящие к получению ZnO.

Для осаждения «высокопроцентного» литопона чаще всего к раствору цинкового купороса добавляют хлорид цинка:

$$ZnSO_4 + 2\,BaS + ZnCl_2 \rightarrow 2ZnS + BaSO_4 + BaCl_2.$$

«Низкопроцентный» литопон получают добавлением к цинковому купоросу сульфата натрия:

$$ZnSO_4 + Na_2SO_4 + 2BaS \rightarrow ZnS + 2BaSO_4 + Na_2S.$$

Свойства литопона в значительной степени зависят от величины pH среды при осаждении полуфабриката. Так, при $pH<5$ (при избытке цинкового купороса) получается осадок, который плохо осаждается и плохо фильтруется, а при прокаливании спекается с образованием пигмента невысокого качества. Такой продукт характеризуется повышенным содержанием оксида цинка. При pH 7,5—8,3 (при небольшом избытке сульфида бария) образуется хорошо отстаивающийся и фильтрующийся продукт, который после прокаливания переходит в пигмент, содержащий десятые доли процента оксида цинка.

Осадок литопона-полуфабриката после высушивания подвергается термической обработке для перевода сульфида цинка из кубической в более светостойкую гексагональную кристаллическую сингонию. Этому процессу способствуют примеси солей кобальта, введенные до осаждения в цинковый купорос. В результате термообработки литопон приобретает пигментные свойства. Температура термической обработки, проводимой в трубчатых муфельных печах непрерывного действия, составляет 650—700 °С. В таких печах литопон не соприкасается с продуктами сгорания топлива, что предотвращает его загрязнение и окисление сульфида цинка в оксид.

После прокаливания литопон быстро охлаждается водой (гашение), поскольку при медленном охлаждении он может вновь перейти в кубическую сингонию. Далее продукт подвергают измельчению мокрым способом с классификацией частиц по размерам. Высушенный после этого литопон измельчают сухим способом и упаковывают.

Применение. Литопон применяют для получения масляных и эмалевых красок для внутренних работ, водоэмульсионных красок, а также в производстве резины, пластмасс, клеенки, линолеума и др.

Свинцовые белила

Существует несколько типов свинцовых белил: карбонатные свинцовые белила $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$, белила Паттисона $PbCl_2 \times \times Pb(OH)_2$, суперайт $2PbSO_4 \cdot Pb(OH)_2$ и др.

Наибольшее распространение имеют карбонатные свинцовые белила, которые и будут рассмотрены ниже.

Свойства белил зависят от их химического состава. Так, при приближении состава к среднему карбонату свинца $PbCO_3$ пигментные свойства ухудшаются, а сам средний карбонат свинца вообще не обладает пигментными свойствами.

Плотность свинцовых белил 6400—6800 кг/м^3; коэффициент преломления 1,94—2,09, укрывистость 160—200 г/м^2, маслоемкость 9—12; размер частиц 0,5—1,25 мкм; интенсивность невысокая.

Свинцовые белила растворяются в азотной и концентрированной уксусной кислотах, при нагревании — в разбавленной хлороводородной кислоте. Серная и концентрированная хлороводородная кислоты разлагают белила; растворяются свинцовые белила также в растворах щелочей.

Свинцовые белила легко взаимодействуют с жирными кислотами, образуя свинцовые мыла. Именно этим обстоятельством объясняется высокая атмосферостойкость покрытий, изготовленных на основе маслосодержащих пленкообразующих веществ, пигментированных свинцовыми белилами.

В присутствии серы или ее соединений свинцовые белила темнеют из-за образования черного сульфида свинца. По этой причине белила нельзя смешивать с пигментами, содержащими сульфиды металлов (литопон, желтый и красный кадмий, ультрамарин и др.), а также применять для изготовления покрытий, эксплуатирующихся в промышленных районах, где в воздухе содержится значительное количество сернистых газов.

Свинцовые белила высокотоксичны. Попадание их в пищеварительный тракт представляет большую опасность, так как они легко растворяются в желудочном соке. Во избежание отравлений персонала технологический процесс получения белил должен быть максимально механизирован, а аппаратура тщательно герметизирована.

Получение. Методы получения свинцовых белил могут быть «сухими» и «мокрыми». С у х и е методы заключаются в окислении и карбонизации металлического свинца в присутствии уксусной кислоты. В настоящее время эти методы не применяются в промышленности из-за малой производительности и повышенной опасности свинцового отравления. М о к р ы е методы, или методы осаждения, заключаются в карбонизации растворов различных солей свинца. При этом в качестве сырья используют глет, уксусную кислоту и диоксид углерода.

Из глета растворением в разбавленной уксусной кислоте готовят при 50—80 °С раствор основного ацетата свинца:

$$3PbO + 2CH_3COOH + H_2O \rightarrow Pb(CH_3COO)_2 \cdot 2Pb(OH)_2.$$

Из полученного раствора удаляют отстаиванием механические примеси (непрореагировавший PbO, металлический Pb), а очищенный раствор карбонизируют пропусканием через него диоксида углерода:

$$7[Pb(CH_3COO)_2 \cdot 2Pb(OH)_2] + 8{,}4\ CO_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow 7[Pb(CH_3COO)_2 \cdot 0{,}2Pb(OH)_2] + 4{,}2[2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2] +$$
$$+ 8{,}4\ H_2O.$$

Свойства свинцовых белил в значительной степени зависят от условий осаждения (карбонизации), а именно от концентрации исходного раствора, исходной и конечной величины pH, расхода CO_2, а также от температуры. Белила хорошего качества можно получить только в том случае, когда к концу карбонизации pH раствора составит не менее 6,5—7,0.

Полученную в результате карбонизации суспензию белил уплотняют. Осветленный маточный раствор снова используют на начальных стадиях производства с периодической очисткой, главным образом для удаления железа.

Поскольку свинцовые белила токсичны, их выпускают, как правило, не в сухом виде, а в виде водных паст или паст в пленкообразующих веществах. Это позволяет избежать проведения операций сушки и измельчения пигмента, которые связаны со значительным пылением (ПДК свинцовых белил в воздухе рабочей зоны составляет 0,01 мг/м^3).

Для получения пасты белил в пленкообразующем веществе пульпу после отделения маточного раствора смешивают при нагревании с льняным маслом или олифой. Пигмент избирательно смачивается последними, в результате чего выделяется из пульпы в виде пасты. Отработанный раствор ацетата свинца сливается и направляется вновь на производство.

Кроме описанного выше существует еще технологический процесс получения свинцовых белил, при котором операция приготовления раствора ацетата свинца отсутствует. Карбонизацию же проводят в 10%-ной суспензии глета в присутствии незначительного количества уксусной кислоты при интенсивном перемешивании и нагревании. Этот способ позволяет значительно сократить продолжительность технологического процесса и почти полностью исключить образование сточных вод.

Известен также электрохимический метод получения свинцовых белил. Однако вследствие значительного расхода электроэнергии, сложности и ряда других причин этот метод не нашел пока практического применения в отечественной промышленности.

Применение. Высокая токсичность пигмента ограничивает масштабы его производства и области применения. В основном он используется для особо ответственных окрасочных работ, на-

пример в судостроении. Применяют свинцовые белила и как исходный продукт для получения других свинецсодержащих соединений.

Прочие белые пигменты

Промышленность выпускает кроме рассмотренных выше четырех основных белых пигментов и другие: титанаты магния, бария и цинка; смешанные титанокальциевые пигменты; сурьмяные Sb_2O_3, висмутовые $Bi(OH)_2NO_3$ и циркониевые ZrO_2 белила; алюминат цинка $ZnO \cdot Al_2O_3$; фосфаты цинка и титана; сульфид цинка и др.

5.5.2. Серые и черные пигменты

К этой группе пигментов относятся металлические порошки, различные углеродсодержащие материалы — технический углерод (сажа), графит, черни и железооксидные пигменты.

Металлические порошки

Пигменты, относящиеся к этой группе, представляют собой высокодисперсные порошки металлов и обладают специфическими свойствами. Наибольшее распространение находят алюминиевая пудра и цинковая пыль. Реже применяются порошки меди и ее сплавов, железа и нержавеющей стали и совсем редко используются порошки серебра, свинца, никеля.

Методы получения металлических порошков делятся на д и с п е р с и о н н ы е и к о н д е н с а ц и о н н ы е. В первом случае процесс связан с дроблением или распылением металла, во втором — с выделением частиц из растворов солей или из паров.

Форма частиц металлических порошков зависит от способа их получения. Она может быть близкой к сферической или зернистой с размером частиц 2 мкм и более. Такие пигменты называются *гранулированными*. В гранулированном виде выпускаются цинковая пыль, медные, бронзовые и другие порошки. Форма частиц может быть также чешуйчатой (толщина чешуек 0,5—1,0 мкм, а максимальный размер 50—70 мкм). В такой форме выпускаются алюминиевая пудра, свинцовый порошок и др.

На поверхности чешуйчатых пигментов, как правило, имеется «смазка» из стеариновой или олеиновой кислоты, парафина, минерального или растительного масла или других веществ. Эти добавки вводят в процессе изготовления пигментов для облегчения дробления металла или фольги, из которых они получаются. Тонкий слой смазки предотвращает слипание частиц пигмента при хранении, препятствует окислению поверхности частиц кислородом воздуха и оказывает влияние на смачивание частиц пленкообразующими веществами. Так, например, в некоторых случаях смазки, ухудшая смачивание, обеспечивают всплывание частиц пигментов в процессе формирования покрытия. Такие покрытия обладают рядом специфических свойств.

Металлические порошки используют для получения токопроводящих покрытий, протекторных грунтовок, термостойких и декоративных покрытий.

Алюминиевая пудра представляет собой тонкоизмельченный алюминий с частицами пластинчатой (чешуйчатой) формы. Цвет ее серебристо-серый и зависит от наличия примесей в исходном металле: чем меньше последних, тем цвет его ближе к цвету серебра. Содержание алюминия в пудре 82—92, добавок органических веществ 3—4%; плотность алюминиевой пудры 2500—2550 кг/м³, укрывистость 10 г/м².

Частички алюминиевой пудры обладают способностью всплывать в лакокрасочном слое и располагаться параллельно его поверхности, частично перекрывая друг друга. Это свойство называется «листованием». Оно зависит от свойств пленкообразующего вещества и растворителя, с которыми применяется пигмент, и от состава смазки, находящейся на поверхности частиц пигмента.

Получают алюминиевую пудру дисперсионным методом — сухим или мокрым измельчением гранулированного порошка алюминия или отходов листового металла. Измельчение проводят в шаровых мельницах непрерывного действия, работающих в замкнутом цикле с воздушными сепараторами или гидроклассификаторами. Сухое измельчение ведут в присутствии добавок (парафины, стеарин и др.) в среде инертного газа. После размола частицы порошка полируют в специальных аппаратах.

Для получения алюминиевых паст измельчение алюминия проводят в присутствии растворителя и поверхностно-активных веществ. Избыток растворителя после окончания измельчения отделяют на фильтр-прессе.

Применяют алюминиевую пудру в сочетании с нейтральными пленкообразующими веществами, поскольку она легко взаимодействует с кислотами и основаниями. Краски, содержащие пудру, готовят непосредственно перед употреблением, так как при хранении они быстро загустевают. В связи с этим алюминиевую пудру выпускают в виде пасты в растворителе или в виде «хлопьев», представляющих собой частицы пигмента, покрытые оболочкой термореактивного полимера. Пасты или «хлопья» легко совмещаются с растворами пленкообразующих веществ при простом перемешивании.

Алюминиевая пудра широко применяется при изготовлении красок и эмалей для покрытий с высокой отражательной способностью, термостойкостью, обладающих газо- и водонепроницаемостью, коррозионной стойкостью и атмосферостойкостью. Используется пигмент и в декоративных покрытиях, например

с подцветкой хроматическими пигментами. Пудра «невсплывающих» сортов используется в молотковых эмалях для окраски различных приборов и изделий.

Цинковая пыль получается путем распыления расплавленного металла и конденсации паров цинка. Выпускными формами являются порошок или «хлопья» с оболочкой отвержденного полиамидами эпоксидного олигомера.

Цинковая пыль имеет серый цвет и содержит 95—97% (масс.) металлического цинка. Примесями являются оксид цинка, некоторые металлы (Pb, Cd, Fe), а также другие элементы.

В зависимости от способа получения форма частиц может быть сферической или неправильной. Размер частиц от 2 до 9 мкм, удельная поверхность 1—3 м²/г, плотность 7000 кг/м³. Так же, как и алюминиевую пудру, цинковую пыль обычно вводят в лакокрасочный материал непосредственно перед употреблением. Объясняется это тем, что цинк взаимодействует с влагой и с карбоксилсодержащими пленкообразующими веществами. При хранении красок, содержащих цинковую пыль, последняя образует плотные, трудно размешиваемые осадки.

Основное применение цинковая пыль находит при изготовлении протекторных грунтовок для защиты черных металлов от коррозии. «Хлопья» применяют в покрытиях по стальным листам, подвергаемым штамповке и вытяжке. Цинковую пыль добавляют и в цветные отделочные покрытия для повышения стабильности их цвета.

Свинцовый порошок выпускается в виде паст с содержанием Pb до 90%. Его получают тонким распылением расплавленного свинца с последующим измельчением в присутствии «смазок». Форма частиц чешуйчатая. Свинцовый порошок используется в покрытиях по цветным и черным металлам, гальваническим покрытиям, а также в типографских красках.

Порошки нержавеющих сталей получают измельчением сталей соответствующих марок. Форма частиц чешуйчатая. Применяют порошки для антикоррозионных лакокрасочных материалов по металлу.

Технический углерод

Технический углерод (сажа) имеет черный цвет и содержит от 88,0 до 99,9% элементного углерода. Состав и свойства технического углерода зависят от способа его производства и исходного сырья.

Получение. Сырьем для получения технического углерода являются жидкое, газообразное или иногда твердое топливо, которое сжигается или подвергается термическому распаду (пиролизу). Наибольшее применение находят следующие виды технического углерода: газовый (канальный, специальный, печной, термический), форсуночный, ламповый, ацетиленовый. Для производства газового технического углерода используют главным образом природный газ, для производства лампового и форсуночного — жидкое топливо (отходы пиролиза нефти и коксования углей), для производства ацетиленового технического углерода — ацетилен.

Свойства. Дисперсность технического углерода исключительно высока: размер частиц составляет от 0,01 до 0,6 мкм. Это обусловливает большую удельную поверхность этого пигмента — до 290 м²/г. От дисперсности технического углерода зависит его цвет: с уменьшением размера частиц черный цвет становится более глубоким. Интенсивность технического углерода находится в более сложной зависимости от размера частиц. Так, с уменьшением размера частиц до 0,025 мкм интенсивность возрастает, а при дальнейшем уменьшении размера частиц — постепенно снижается. Маслоемкость технического углерода при увеличении степени его дисперсности возрастает.

Форма частиц технического углерода сферическая или близкая к ней. Эти частицы склонны к образованию вторичных структур в виде более или менее разветвленных очень прочных цепочек. Соединение цепочек между собой может привести к образованию сетчатой структуры. Наличие вторичных структур приводит к ухудшению пигментных свойств технического углерода.

Свойства технического углерода зависят от химического состояния поверхности его частиц, поскольку они легко адсорбируют различные вещества. Так, при его получении на поверхности частиц адсорбируется кислород, образующий сложные комплексы с углеродом. При высоком содержании таких комплексов pH водной вытяжки технического углерода составляет 3,5—4,6, т. е. является кислым. При низком содержании комплексов значение pH водной вытяжки технического углерода определяется примесями солей щелочных и щелочно-земельных металлов, которые остаются на частицах технического углерода после испарения воды, используемой для его охлаждения. Значение pH в этом случае достигает 9,0—11,0.

Технический углерод трудно диспергируется в пленкообразующих веществах, причем с увеличением степени его дисперсности эта трудность возрастает. Наличие на поверхности частиц технического углерода комплексов кислорода с углеродом значительно облегчает процесс диспергирования, улучшает его смачиваемость, способствует повышению стабильности красок и глянца лакокрасочных покрытий.

Адсорбция кислорода на поверхности частиц технического углерода может приводить к его самовозгоранию; этому же подвержены и пасты технического углерода с легко окисляющимися пленкообразующими веществами (олифа, растительное масло) при длительном хранении. Для предотвращения этого, а так-

же для получения максимально черных покрытий технический углерод диспергируют в присутствии поверхностно-активных веществ и получают либо суховальцованные пасты (СВП), либо водные дисперсии. В этом случае кислород полностью вытесняется с поверхности частиц. Для изготовления красок и эмалей СВП или дисперсии разбавляют растворителями и смешивают с остальными компонентами.

Технический углерод обладает высокими химической стойкостью, свето- и термостойкостью. Он поглощает свет не только в видимой части спектра, но и в инфракрасной и ультрафиолетовой. Благодаря поглощению ультрафиолетового излучения покрытия, содержащие технический углерод, обладают хорошей атмосферостойкостью.

Применяют технический углерод для изготовления черных и серых красок и эмалей. Его широко используют в полиграфической промышленности, однако основным потребителем технического углерода является резиновая промышленность.

Графит

Графит представляет собой блестящий порошок серо-черного цвета, содержащий 80—90% углерода. Он термо- и химически стоек. Форма частиц чешуйчатая.

Получают графит обычно механическим измельчением природных минералов. Можно получить его и синтетическим путем графитизации углерода при 2200—2400 °С с последующим измельчением графитизированного продукта.

Применяется графит в грунтовках и красках для окраски стальных конструкций с целью повышения их химической стойкости.

Черни

Черни представляют собой пигменты черного цвета, применяемые главным образом в художественных красках. В качестве сырья для их получения используют различные вещества животного, растительного или минерального происхождения. В процессе производства черней сырье прокаливают без доступа воздуха. Основными видами черней являются: виноградная черная, получаемая из молодых побегов виноградной лозы или виноградного отжима; персиковая черная, получаемая из косточек персиков; жженая кость, получаемая из костей молодых животных.

По химическому составу черни — это углерод с примесями других веществ, например золы. Черни обладают химической стойкостью, свето- и термостойкостью, имеют хорошую укрывистость и высокую интенсивность.

Прочие серые и черные пигменты

Кроме рассмотренных выше пигментов в промышленности применяются черные железооксидные пигменты, а также трехсернистая сурьма.

Черные железооксидные пигменты могут быть природными (магнетит) или синтетическими. По химическому составу они представляют собой Fe_3O_4, причем природный пигмент содержит также примеси Ti, Ni и Mg. Природный пигмент получают измельчением природного минерала. Синтетический пигмент получают осаждением двумя способами — окислением металлического железа ароматическими нитросоединениями в растворе электролита или взаимодействием солей железа Fe^{2+} с щелочами или содой с последующим окислением осадка $Fe(OH)_2$ кислородом воздуха в присутствии $NaNO_2$ или $ZnCl_2$ при 85—90 °С.

Применяют черные железооксидные пигменты в грунтовках и красках по металлу, водоэмульсионных и известковых красках и т. д.

5.6. ХРОМАТИЧЕСКИЕ ПИГМЕНТЫ

5.6.1. Желтые, оранжевые и красные пигменты

Группа желтых, оранжевых и красных пигментов представлена самыми разнообразными по химическому составу соединениями. Общим для всех них является способность поглощать свет в коротковолновой части видимого спектра, в результате чего они и приобретают указанные цвета, которые принято называть теплыми. Из оксидов наибольшее распространение имеют оксиды железа, которые входят в состав пигментов от желтого до темно-красного цвета. Эти пигмегнты находят широкое применение в живописи и различных отраслях техники.

Из других оксидов можно назвать оксиды свинца, которые применяются ограниченно из-за токсичности.

Самую большую группу желтых, оранжевых и красных пигментов представляют соли хромовой кислоты, которые называют *кронами*. Несмотря на повышенную токсичность, они широко применяются из-за хороших цветовых характеристик.

Пигменты желтых и красных цветов дают также сульфиды кадмия, обладающие красивым цветом. Однако из-за повышенной стоимости они применяются лишь в особых случаях, например для изготовления художественных красок.

Железооксидные пигменты

Железооксидные пигменты по химическому составу представляют собой гидратированные и негидратированные оксиды трехвалентного железа, а также смешанный оксид железа (II) и же-

леза (III). По цвету эти пигменты могут быть желтыми, красными, коричневыми и черными. Между цветом и химическим составом имеется следующая зависимость: желтые пигменты — гидратированные оксиды железа; красные — негидратированные оксиды железа; коричневые — гидратированные оксиды железа или смесь желтых и красных пигментов; черные — смесь оксида железа (II) и оксида железа (III). Железооксидные пигменты могут быть природного происхождения или синтетические. Все они сравнительно дешевы и широко используются в лакокрасочной промышленности.

Синтетические железооксидные пигменты

Желтые железооксидные пигменты. Среди желтых железооксидных пигментов наибольшее применение находит пигмент, представляющий собой моногидрат оксида железа FeO(OH) α-формы — желтый железооксидный пигмент. Цвет его — от желтого до коричневого. Цвет зависит от степени дисперсности: чем она выше, тем светлее оттенок пигмента. Насыщенность и яркость этого пигмента невелики.

Желтый железооксидный пигмент имеет очень хорошие пигментные свойства. Так, укрывистость его достигает 10—12 г/м^2, т. е. больше, чем у всех других желтых пигментов. Интенсивность почти равна интенсивности желтого свинцового крона. Атмосферо- и светостойкость очень велики. Пигмент щелочестоек, растворим в минеральных кислотах, нерастворим в уксусной кислоте. Термостойкость пигмента невелика, так как при 180—200 °С он начинает терять воду и при 270—300 °С переходит в красный оксид железа. Плотность пигмента 3850—3900 кг/м^3; маслоемкость 35—70; средний размер частиц 0,2—0,6 мкм; удельная поверхность 11,2 м^2/г.

Кроме желтого железооксидного пигмента применение находит *Марс желтый*, представляющий собой гидроксид железа $Fe(OH)_3$. В отличие от желтого железооксидного пигмента Марс желтый не обладает укрывистостью — он является лессирующим пигментом.

Получают желтые пигменты способами осаждения: окислением кислородом воздуха соли двухвалентного железа в растворе; окислением металлического железа ароматическими нитросоединениями; окислением дисперсии гидроксида или карбоната двухвалентного железа в воде.

Для получения желтого железооксидного пигмента используют первые два способа. Третий способ применяют для получения Марса желтого.

По первому способу в качестве сырья используют чаще всего сульфат железа (железный купорос) $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (в том числе

отходы производства диоксида титана сульфатным способом); металлическое железо (отходы различных производств); аммиак, гидроксид натрия, соду, известь.

Осаждение пигмента ведут в присутствии зародышей, без которых не удается получить продукт чистого желтого цвета с хорошими пигментными показателями. В отсутствие зародышей процесс кристаллообразования протекает длительное время, и выпавшие в осадок частицы пигмента успевают увеличиться в размерах, что приводит к потемнению цвета и ухудшению пигментных свойств.

Зародыши представляют собой свежеприготовленную взвесь тонкодисперсного гидроксида железа. Получают зародыши окислением кислородом воздуха или бертолетовой солью гидроксида железа (II) или иногда карбоната железа, полученных из раствора железного купороса осаждением аммиаком, гидроксидом натрия или известковым молоком. Чаще всего для осаждения используется аммиак. Зародыши получают либо отдельно, либо непосредственно в процессе синтеза.

Свойства готового пигмента в значительной степени зависят от условий получения зародышей. Чем ниже температура получения зародышей, тем светлее цвет пигмента. На практике зародыши получают либо при 20 °С, либо при нагревании их до 30—50 °С. Зародыши вводят в количестве около 10% (масс.) по отношению к ожидаемой массе пигмента.

Синтез пигмента проводят в реакторе больших размеров (25—150 м^3), изготовленном из стали и футерованном кислотоупорным материалом. Днище реактора коническое и имеет ложное дно в виде деревянной решетки. В реактор заливают раствор железного купороса и загружают металлическое железо. В качестве последнего часто используются отходы жести тарных цехов. Эти отходы не должны содержать примесей легированной стали, масла, грязи и окалины, поэтому их подвергают предварительной обработке. Она заключается в промывке отходов сначала 1—2%-ым раствором серной кислоты, а затем водой. В заполненный реактор вводят зародыши (или получают их непосредственно в реакторе), смесь подогревают до 60—70 °С острым паром и подают через барботер воздух.

Процесс протекает в кислой среде. Кислотность раствора является следствием частичного гидролиза солей трехвалентного железа и зависит от скорости подачи воздуха. Поскольку свойства получаемого пигмента зависят от pH среды, в процессе синтеза строго следят за величиной pH (регулируют скоростью подачи воздуха), которая меняется от 5,2 до 2,9—3,0. Продолжительность синтеза и свойства продукта зависят также от площади поверхности металлического железа. Если она недостаточна, то окисление двухвалентного железа в трехвалентное протекает менее интенсивно, при этом образуется повышенное количество основных солей железа, которые выпадают в осадок и ухудшают свойства пигмента. В зависимости от величины поверхности железа продолжительность процесса может составлять от 2 до 15 сут. При использовании обрезков жести продолжительность процесса обычно составляет 2—3 сут. Металлическое железо в процессе синтеза растворяется, нейтрализуя избыточное количество кислоты и обеспечивая постоянство концентрации железного купороса в растворе. Кроме того, пигмент может образоваться за счет растворения самого железа.

После окончания процесса суспензию пигмента сливают для отделения металлического железа, грубых частиц и посторонних примесей и отфильтровывают от маточного раствора, представляющего собой раствор железного купороса. Осадок подвергают отмывке водой от водорастворимых примесей, сушат и измельчают.

На рис. 5.16 представлена технологическая схема получения желтого железооксидного пигмента описанным методом.

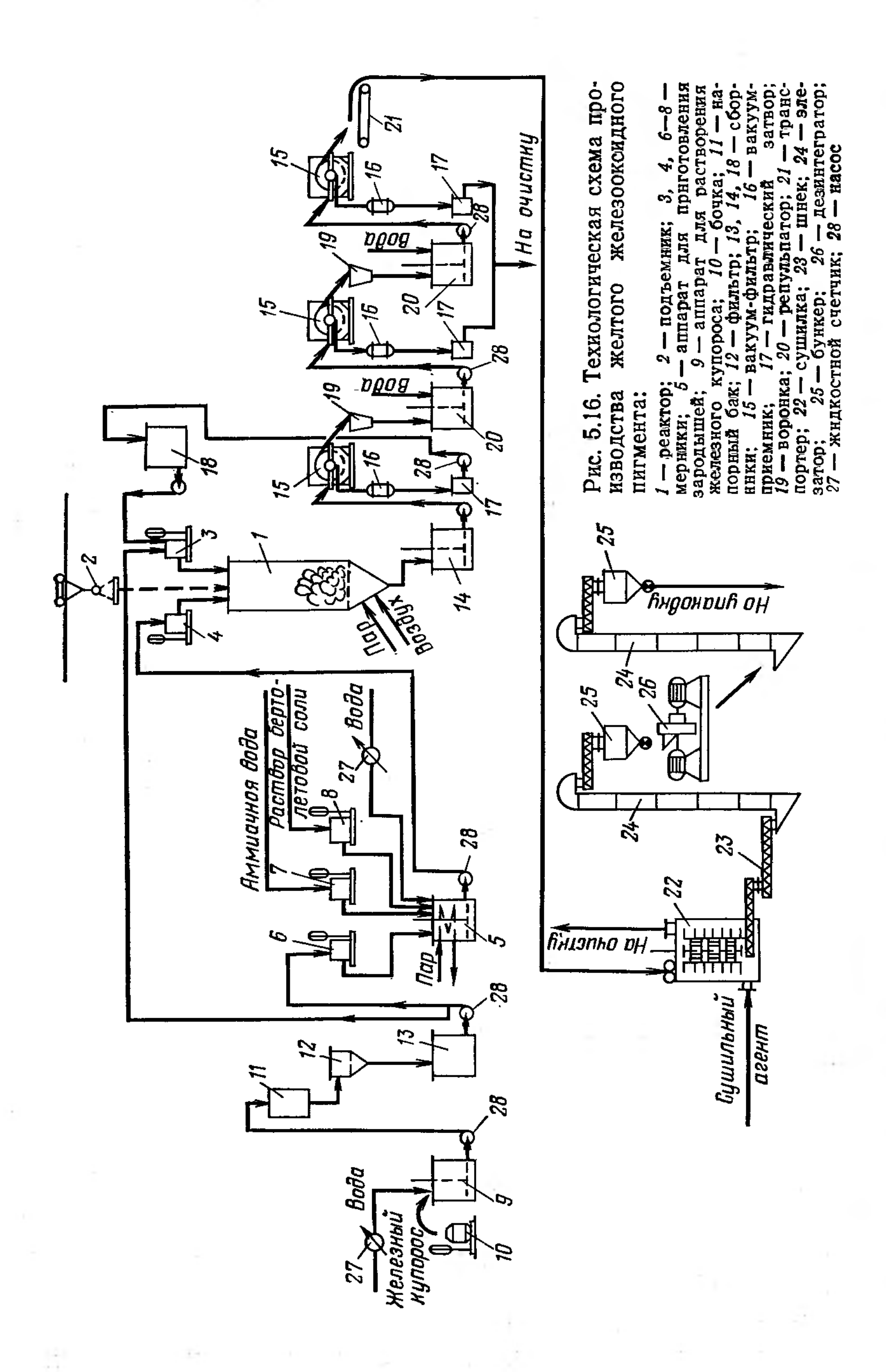


Рис. 5.16. Технологическая схема производства желтого железооксидного пигмента:

1 — реактор; *2* — подъемник; *3, 4, 6–8* — мерники; *5* — аппарат для приготовления зародышей; *9* — аппарат для растворения железного купороса; *10* — бочка; *11* — напорный бак; *12* — фильтр; *13, 14, 18* — сборники; *15* — вакуум-фильтр; *16* — вакуум-приемник; *17* — гидравлический затвор; *19* — воронка; *20* — репульпатор; *21* — транспортер; *22* — сушилка; *23* — шнек; *24* — элеватор; *25* — бункер; *26* — дезинтегратор; *27* — жидкостной счетчик; *28* — насос

Синтез пигмента проводится в реакторе *1*, в который подают предварительно промытые металлические отходы с помощью подъемника *2*, раствор железного купороса через мерник *3* и зародыши — через мерник *4*. Зародыши готовят в отдельном аппарате *5*, куда заливают раствор железного купороса через мерник *6*, аммиачную воду через мерник *7* и раствор бертолетовой соли через мерник *8*. Для приготовления раствора железного купороса используется аппарат *9*. Очищенный на фильтре *12* раствор собирают в сборнике *13*. Суспензию железооксидного пигмента выгружают из реактора в сборник *14*, откуда ее непрерывно перекачивают на барабанный вакуум-фильтр *15*. С фильтра раствор железного купороса поступает в сборник *18* для повторного использования в производстве. Пасту пигмента репульпируют в репульпаторе *20* и подают на следующий вакуум-фильтр и т. д. Промывные воды с вакуум-фильтров направляют на очистку. С последнего вакуум-фильтра паста пигмента подается транспортером *21* в сушилку *22*, откуда пигмент системой шнеков и элеваторов подается на измельчение в дезинтегратор *26* и на упаковку.

При получении желтого железооксидного пигмента окислением металлического железа ароматическими нитросоединениями в качестве последних чаще всего используют нитробензол. Основной целью процесса является получение ароматического амина (анилина), а оксид железа образуется как побочный продукт. Синтез ведут в присутствии небольшого количества хлороводородной кислоты при кипении смеси. Металлическое железо в таких условиях образует хлорид $FeCl_2$, который не принимает непосредственного участия в процессе, а лишь ускоряет окисление железа. Последнее обычно окисляется в смешанный оксид железа (II) и оксид железа (III) черного цвета:

$$4C_6H_5NO_2 + 9Fe + 4H_2O \rightarrow 4C_6H_5NH_2 + 3Fe_3O_4.$$

Изменив условия реакции, можно получить высокодисперсный светло-желтый пигмент с хорошими пигментными свойствами. Для этой цели в качестве электролитов необходимо применять соли трех- и четырехвалентных металлов. Состав и свойства образующегося оксида зависят от количества такого электролита. Причина специфического влияния электролитов на процесс заключается в том, что растворы их способны гидролизоваться почти полностью в присутствии металлического железа. Образующийся гидроксид металла реагирует с гидроксидом железа (II), препятствуя этим взаимодействию последнего с гидроксидом железа (III) с образованием смеси оксида железа (II) и оксида железа (III). Гидроксид железа (II) окисляется в свелто-желтый моногидрат оксида железа FeO(OH). На практике в качестве электролитов чаще всего применяют растворы соединений алюминия, в частности хлорид алюминия.

Восстановление нитробензола в анилин проводят в реакторах большой емкости (около 20 м³), футерованных кислотоупорным материалом и снабженных мешалками и обратными

конденсаторами. В реактор заливают воду и раствор хлорида алюминия. Смесь нагревают острым паром до кипения и загружают порциями нитробензол и чугунную или стальную стружку.

После окончания реакции массу охлаждают и дают ей отстояться. Образующийся верхний слой, содержащий 60% анилина, сифонируют в отстойник. Оставшийся в маточнике и осадке анилин отгоняют с водяным паром. Осадок пигмента промывают, фильтруют, сушат и измельчают.

Марс желтый получают окислением карбоната или гидроксида железа(II). Карбонат и гидроксид железа получают при взаимодействии соли двухвалентного железа, чаще всего железного купороса, с кальцинированной содой или щелочами. Окисление полученных осадков проводят кислородом воздуха при 50—60 °С:

$$FeSO_4 + Na_2CO_3 \rightarrow FeCO_3 + Na_2SO_4,$$

$$2FeCO_3 + nH_2O + 0{,}5O_2 \rightarrow Fe_2O_3 \cdot nH_2O + 2CO_2.$$

Условия проведения реакций осаждения и окисления оказывают значительное влияние на цвет и состав осадка. В том случае, когда для окисления используют бертолетову соль, пигмент получается более чистого цвета, чем в случае окисления кислородом воздуха. В некоторых случаях к раствору железного купороса добавляют раствор сульфата алюминия или алюмокалиевых квасцов. При добавлении соды образуется гидроксид алюминия, в присутствии которого и проходит окисление карбоната железа.

Желтый железооксидный пигмент применяют для получения красок самых различных типов. Смесь пигмента с наполнителем в соотношении (1 : 7) — (1 : 8) носит название *синтетической охры*. Часть пигмента перерабатывается в красный железооксидный пигмент.

Марс желтый применяют главным образом в художественных красках, а также в красках для отделки древесины.

Красные железооксидные пигменты представляют собой почти чистый оксид железа Fe_2O_3, содержание которого достигает 95—98%. Кристаллизуются пигменты в гексагональной сингонии. Цвет пигментов от оранжево-красного до малинового и пурпурного (в полном тоне) и от розового до сиреневого (в разбеле). Оттенок зависит от формы и размера частиц. В пигментах светлых тонов размер частиц 0,35—0,45, темных — 2,5 мкм. Форма частиц пигментов светлых оттенков игольчатая или пластинчатая, темных — зернистая. Как и для желтых пигментов этого типа, имеется также красный лессирующий пигмент (Марс красный).

Получают красные железооксидные пигменты термическим способом из железного купороса или желтого железооксидного пигмента.

В первом случае процесс проводят в две стадии: вначале железный купорос обезвоживают при 350—400 °С до образования моногидрата сульфата железа, а затем прокаливают его при 700—825 °С для образования оксида железа:

$$FeSO_4 \cdot 7H_2O \rightleftarrows FeSO_4 \cdot H_2O + 6H_2O,$$

$$2FeSO_4 \cdot H_2O \rightarrow Fe_2O_3 + SO_3 + SO_2 + H_2O.$$

Обезвоживание железного купороса сопровождается значительным спеканием его частиц, что приводит к получению пигмента низкого качества. Поэтому после обезвоживания продукт подвергают измельчению. Процесс прокаливания обычно длителен. Его проводят до остаточного содержания сульфата железа 5—10%. В результате длительной выдержки оксида железа при высокой температуре происходит укрупнение его частиц, что приводит к получению грубодисперсного пигмента с плохими свойствами. Цвет пигмента зависит от температуры прокаливания. Так, при 700—725 °С получают пигмент с желтоватым оттенком, а при 725—825 °С — с синеватым. Введение в железный купорос специальных добавок дает возможность изменять цветовой оттенок пигмента. Например, добавление хлорида натрия приводит к образованию пигмента с фиолетовым оттенком.

Обезвоживание и прокаливание железного купороса обычно проводят во вращающихся печах. Технологическая схема проведения этих операций приведена на рис. 5.17.

Железный купорос ленточным транспортером *1* через тарельчатый питатель *2* подают в загрузочное устройство элеватора *3*. Из него железный купорос попадает в смеситель шнекового типа *4*, где к нему добавляют моногидрат сульфата железа для уменьшения спекания продукта при обезвоживании. Из смесителя *4* смесь через бункер *5* поступает в барабанную сушилку *6*.

Сушилка обогревается газами из топки *7*. Отходящие газы частично освобождаются от пыли в пылеуловительной камере *8* и поступают в батарейный циклон *9*, откуда пыль через элеватор *3* попадает в смеситель *4*, а газ поступает на окончательную очистку в скруббер *10*.

Полученный после обезвоживания продукт охлаждается в транспортерной трубе *11* и подается элеватором *12* в бункер *13*. Из этого бункера часть моногидрата сульфата железа тарельчатым питателем *14* загружается в смеситель *4*, а основная масса его питателем *15* подается во вращающуюся печь *16*. Обогрев осуществляется газами, которые поступают в печь из топки *17*. Очистка отходящих газов от пыли производится в батарейном циклоне *18* и электрофильтре *19*. Из них пыль вновь поступает через элеватор *12* в бункер *13*. Освобожденный от пыли газ направляют в отделение утилизации сернистых газов. Продукт прокаливания охлаждают в барабане *21*, а затем подвергают четырехкратной промывке репульпацией, сушке и измельчению.

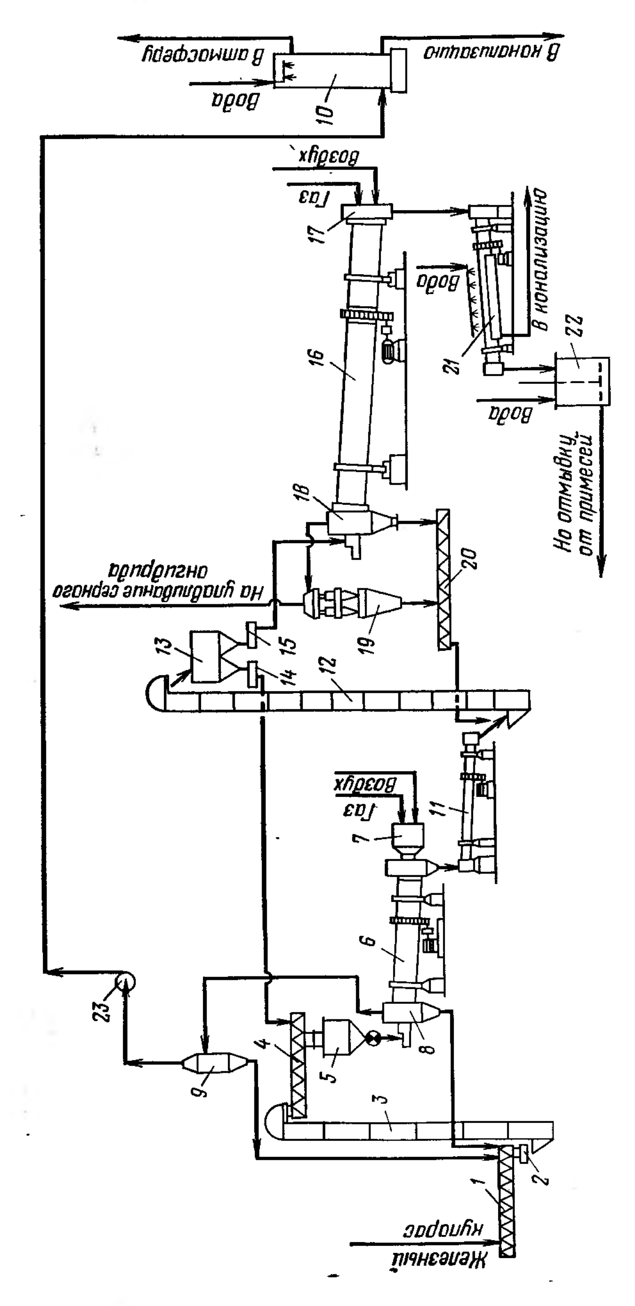


Рис. 5.17. Технологическая схема процессов обезвоживания и прокаливания железного купороса в производстве красного железооксидного пигмента:

1 — ленточный транспортер; *2, 14, 15* — тарельчатые питатели; *3, 12* — элеваторы; *4* — смеситель; *5, 13* — бункера; *6* — барабанная сушилка; *7, 17* — топки; *8* — пылеуловительная камера; *9, 18* — батарейные циклоны; *10* — скруббер; *11* — транспортерная труба; *16* — вращающаяся печь; *19* — электрофильтр; *20* — шнековый питатель; *21* — холодильный барабан; *22* — репульпатор; *23* — вентилятор

Второй способ получения красного железооксидного пигмента заключается в прокаливании моногидрата оксида железа — желтого железооксидного пигмента — при 600—650 °С:

$$2FeO(OH) \rightarrow Fe_2O_3 + H_2O.$$

К достоинствам этого способа можно отнести его простоту и высокие качества получаемого продукта, к недостатку — высокую стоимость сырья. Обычно желтый железооксидный пигмент и красный получают в одном цехе.

Лессирующий красный железооксидный пигмент (*Марс красный*) получают из желтого марса прокаливанием при 400 °С. При более высокой температуре (600—700 °С) образуется красный оксид железа.

Красные железооксидные пигменты, как правило, характеризуются чрезвычайно высокой укрывистостью (4—6 г/м^2). Плотность красных железооксидных пигментов от 4500 до 5000 кг/м^3; маслоемкость 20—50; интенсивность высокая. Они термо-, свето- и атмосферостойки.

Применяются красные железооксидные пигменты для приготовления самых разнообразных красок и эмалей, для окраски пластмасс, линолеума, бумаги и др. Лессирующий красный марс применяют в художественных красках.

Коричневые железооксидные пигменты представляют собой смесь красных и черных железооксидных пигментов. По химическому составу черный пигмент — смесь оксидов двух- и трехвалентного железа Fe_3O_4. Цвет коричневых пигментов зависит от соотношения между этими оксидами. Светло-коричневый пигмент, например, содержит 93% Fe_2O_3 и 6% FeO, а ярко-коричневый — 85% Fe_2O_3 и 14% FeO.

Получают их осаждением или термическим способом. При осаждении коричневых пигментов процесс ведут так же, как при получении желтых пигментов при окислении ароматическими нитросоединениями или как при получении желтого марса. Цвет пигмента при этом регулируется количеством электролита, гидролизующегося в присутствии металлического железа, температурными условиями осаждения, а также количеством окислителя или скоростью подачи воздуха.

Термический способ получения коричневых пигментов состоит в прокаливании Fe_3O_4 или $Fe(OH)_2$, а также $FeCO_3$ при 400 °С.

Лессирующий пигмент (*Марс коричневый*) можно получать из железного купороса осаждением его аммиаком в присутствии сульфата марганца. Полученный при этом осадок окисля-

ют воздухом в щелочной среде, отмывают, сушат и прокаливают при 180—200 °С.

По свойствам коричневые пигменты подобны другим железооксидным пигментам.

Природные железооксидные пигменты

Природные пигменты, так же как и синтетические, могут иметь желтый, коричневый и красный цвета, которые обусловлены присутствием в них гидратированных и негидратированных оксидов железа. Кроме этих оксидов природные пигменты содержат многочисленные примеси, в том числе примеси органических веществ, которые также оказывают влияние на цвет. Основными примесями являются кремнезем, глинозем, карбонаты кальция, магния и железа, соединения марганца и др.

Получают природные железооксидные пигменты механическим способом из твердых горных пород и минералов или мягких глинистых пород. Различают сухой и мокрый способы переработки природного сырья в пигмент.

Сухой способ состоит из следующих операций: отбор пустой породы, дробление, сушка, размол и воздушная сепарация. В производстве красных пигментов вместо сушки при 130—150 °С проводят прокаливание при 400—600 °С. Сухой способ применяют главным образом для производства железного сурика и мумии, но он может применяться для получения и других пигментов.

Мокрый способ включает следующие операции: отмучивание, обезвоживание, сушку, размол с сепарацией. Этот способ сложнее сухого, но зато дает возможность использовать более загрязненное сырье, а также получать пигменты с высокой степенью дисперсности. Мокрый способ используется для получения охр, сиен, умбр и др.

Природные пигменты по свойствам уступают синтетическим, но они значительно дешевле последних. Их широко используют в водных и масляных красках, предназначенных для окраски строительных конструкций, изделий из древесины и металла, а также для окраски линолеума, бумаги, цемента и бетона, в производстве керамических плиток и др. Наибольшее применение имеют охра, сиена, мумия, железный сурик, умбра и др.

Охры представляют собой пигменты желтого цвета с различным содержанием гидратированных оксидов трехвалентного железа. В светлых охрах их содержится 12—17, в средних — 22—44 и в золотистых (железооксидных) — 40—85%. Основными примесями являются алюмосиликаты. Цвет охры зависит не только от химического состава, но и от кристаллического строения, дисперсности и форм частиц пигмента. Сырьем для получения охр служат бурые железняки.

Как и все природные пигменты, охры полидисперсны. Средний размер их частиц 1—3 мкм. Укрывистость охр зависит от содержания в них гидрата оксида железа и с повышением его возрастает с 90 до 25 г/м². В тонких слоях охры просвечивают и используются как лессирующий пигмент. Охры обладают свето- и атмосферостойкостью, но не обладают коррозионной стойкостью. Кроме того, они стойки к воздействию щелочей и слабых кислот. Термостойкость их невелика.

Одной из разновидностей охр являются пигменты, содержащие примеси карбонатов кальция и магния. Такие охры носят название «тощих» или «карбонатных».

Охры применяют для получения красок различных типов (масляных, эмалевых, водных и др.), а также для художественных красок.

Сиена представляет собой разновидность охр. Цвет ее желто-коричневый. В состав сиены входят алюмосиликаты, окрашенные гидратированными оксидами железа, оксиды марганца, диоксид кремния и некоторое количество органических примесей. Содержание оксидов железа в сиене 45—55%, средний размер частиц 2—4 мкм, маслоемкость 50—55. Сиена является лессирующим пигментом.

Применяют сиену для производства художественных красок, а также для отделки древесины под ценные породы, при производстве карандашей и т. д.

Железный сурик представляет собой красный пигмент с содержанием оксида железа 75—95%. Основные примеси — глинистые вещества и кремнезем.

Сырьем для получения пигмента служат главным образом красные железняки. Особенностью пигмента является его высокая укрывистость и интенсивность. Средний размер частиц 2—4 мкм. Он свето-, атмосферо- и коррозионностоек, устойчив к воздействию щелочей и слабых кислот.

Железный сурик очень широко применяется для приготовления красок различного назначения на основе пленкообразующих веществ практически всех видов.

Мумии отличаются от железного сурика меньшим содержанием оксидов железа (20—70%). В зависимости от содержания различают железооксидные, глинистые и бокситные мумии. Последние содержат значительное количество оксида алюминия.

Сырьем для получения мумий служат болотные руды, высокожелезистые бокситы и др.

Цвет мумий зависит от содержания Fe_2O_3 и может изменяться от светлого до темного коричнево-красного. Мумии ха-

рактеризуются высокими укрывистостью и интенсивностью, свето-, атмосферо- и химической стойкостью.

Применяют мумии для изготовления красок и эмалей всех типов.

Прокаленная охра и сиена жженая. В качестве красных пигментов используются продукты прокаливания охры и сиены при 500—700 °C. При прокаливании происходит дегидратация оксидов железа, входящих в эти желтые пигменты, в результате чего они приобретают красивый красный цвет. Используют прокаленную охру и сиену жженую для изготовления художественных красок.

Умбра — природный железооксидный коричневый пигмент, цвет которого обусловлен наличием оксидов марганца (до 16% в пересчете на MnO_2). Содержание оксидов железа в умбре в среднем составляет 25%. При прокаливании при 400—600 °C умбра приобретает цвет от ярко- до темно-коричневого.

Применяется умбра в художественных красках, а также в строительной технике.

Оксиды свинца

Состав, свойства и применение. К оксидам свинца обычно относят *глет* PbO и *свинцовый сурик* Pb_3O_4, что неточно, так как в действительности сурик является солью ортосвинцовой кислоты. Иногда считают, что сурик является смешанным оксидом состава $2PbO \cdot PbO_2$.

Оксид свинца может кристаллизоваться в двух кристаллических модификациях: тетрагональной (α-PbO — глет) и ромбической (β-PbO — массикот). При определенных условиях оксид одной модификации может переходить в оксид другой модификации. Такой переход, например, происходит при 489 °C. Ниже этой температуры устойчив α-PbO, а выше — β-PbO. Переход α-PbO в β-PbO ускоряется при повышении температуры. Обратный переход при охлаждении происходит очень медленно, поэтому β-PbO неопределенно долго может существовать и при комнатной температуре. Такое состояние кристаллического вещества носит название *метастабильного*. При незначительном механическом воздействии, например измельчении, переход в устойчивую форму может произойти очень легко и быстро.

Модификации α-PbO и β-PbO различаются по своим свойствам. Так, α-PbO имеет красно-коричневый цвет, а β-PbO — желтый. В водной среде β-оксид более реакционноспособен, чем α-оксид.

В технике оксид свинца называют г л е т о м. Он представляет собой дисперсный порошок, цвет и свойства которого зависят от кристаллической структуры и наличия примесей. Цвет может быть желтым, серо-зеленым и красноватым (до буро-красного). В воде глет практически нерастворим. Растворяется в азотной, хлороводородной и уксусной кислотах, а также в концентрированных растворах щелочей. С жирными кислотами глет образует свинцовые мыла.

Как пигмент глет в настоящее время не применяется. В лакокрасочной промышленности он используется главным образом в качестве сырья для производства ряда свинецсодержащих пигментов и сиккативов. Применяется глет также в аккумуляторной промышленности, для производства стабилизаторов поливинилхлорида, в производстве керамических красок и для получения различных солей свинца. Таким образом, глет используется во всех перечисленных областях как сырье, поэтому для него главными являются не пигментные свойства, а степень чистоты и наличие посторонних примесей.

С в и н ц о в ы й с у р и к Pb_3O_4 содержит в своем составе до 94,5% основного вещества. В отличие от глета он кристаллизуется только в тетрагональной сингонии. Цвет его от светло-оранжевого до красного; размер частиц 2—10 мкм.

Свинцовый сурик практически нерастворим в воде. В азотной кислоте он частично растворяется с выпадением в осадок PbO_2.

Сурик имеет хорошую укрывистость, но низкую интенсивность. Он не атмосферостоек, но обладает ярко выраженными антикоррозионными свойствами, которые проявляются в его окислительном действии, способности к образованию свинцовых мыл, а также в легкости взаимодействия с ионами железа, образующимися в результате коррозии, с возникновением прочных комплексов.

Существенным недостатком свинцового сурика является его токсичность. Предельно допустимая концентрация в воздухе рабочих помещений в пересчете на свинец составляет 0,0111 мг/м^3.

В лакокрасочной промышленности сурик используют в качестве антикоррозионного пигмента в составе грунтовок для черных металлов. При этом необходимо учесть, что грунтовки на основе масляных и алкидных связующих способны загустевать и даже затвердевать вследствие взаимодействия свободного оксида свинца, содержащегося в сурике, с карбоксильными группами. Поэтому такие грунтовки готовят непосредственно перед употреблением. Свинцовый сурик применяется также в аккумуляторной, стекольной и керамической промышленности.

Получение. Свинцовый глет можно получать разными методами: разложением соединений свинца; электролизом растворов солей свинца; окислением твердого, расплавленного свинца или его паров. Основными из этих методов являются: окисление расплавленного свинца и окисление твердого свинца. Оба эти метода двухстадийные; сырьем в них служит металлический свинец.

По первому методу вначале получают так называемый глет-полуфабрикат окислением расплавленного свинца кислородом воздуха при 330—

500 °C. Для создания большей поверхности окисления расплавленный свинец разбрызгивают. Эту операцию производят в окислительной печи («окислительном котле»). Непрерывно подаваемый в нее расплавленный свинец разбрызгивается специальной лопастной мешалкой, дробится и растекается по стенкам печи. В печь подается воздух со скоростью 800—1100 м³/ч. Образующийся оксид свинца вместе с частицами неокислившегося свинца этим же потоком воздуха выносится из печи и направляется в уловительную систему. Глет-полуфабрикат может содержать до 80—95% оксида свинца, причем как в α-, так и в β-форме (смесь). Его подвергают дополнительному окислению кислородом воздуха при 500—600 °C в печах второго обжига. Эти печи представляют собой муфели, снабженные специальными тихоходными мешалками с гребками. Они могут работать непрерывно или периодически. В результате повторного окисления получают глет с содержанием PbO до 99,5%, который поступает на размольно-сепарационную установку и далее — на упаковку.

По второму методу на первой стадии получают свинцовый порошок с размером частиц менее 50 мкм и содержанием 65—80% PbO, причем преимущественно в α-форме. Процесс проводят при интенсивном измельчении металлического свинца в присутствии воздуха при 100—200 °C.

В качестве аппаратов для измельчения применяют мельницы различных конструкций. Воздух, подаваемый в мельницы, выполняет несколько функций. Он одновременно является окислителем свинца, хладоагентом и транспортирующим агентом (газом-носителем).

На второй стадии свинцовый порошок доокисляют и получают глет с содержанием 99,9% PbO. Одним из технических способов осуществления этого процесса является окисление свинцового порошка паровоздушным распылением. Процесс протекает очень быстро, и получаемый глет характеризуется высокой дисперсностью. Недостатком этого процесса является большой расход воздуха, который перед выбросом в атмосферу необходимо подвергать очистке.

Энергоемкость и производительность обоих методов получения глета практически не различаются. Однако в первом случае готовый продукт содержит примеси железа и по качеству уступает глету, полученному вторым методом.

Промышленность выпускает глет пяти сортов. Содержание оксида свинца в них составляет от 96,0 до 99,5%. Основными примесями являются: PbO_2 — до 0,3%, металлический свинец — от 0,1 до 2,5%, а также примеси цветных металлов и железа.

Сырьем для получения свинцового сурика являются глет-полуфабрикат и свинцовый порошок. Они подвергаются окислению кислородом воздуха при температурах до 480 °C. Вначале процесс протекает на активных центрах поверхности частиц оксида свинца (углы, трещины, дефекты кристалла и т. п.), а затем продолжается на межфазной поверхности раздела сурик — оксид свинца.

Следует отметить, что α-PbO значительно легче переходит в сурик, чем β-PbO. Вероятно, это объясняется тем, что сурик и α-PbO кристаллизуются в одной и той же сингонии — тетрагональной. В связи с этим свинцовый порошок является лучшим видом сырья для производства сурика, чем глет-полуфабрикат. Кроме того, содержание металлического свинца в последнем выше. Присутствие же металлического свинца в сырье в процессе получения сурика приводит к его бурному окислению с выделением большого количества тепла, что нежелательно, так как может привести к переходу α-PbO в β-PbO.

В настоящее время наиболее совершенным является следующий процесс получения свинцового сурика. Вначале глет-полуфабрикат подвергают гранулированию (интенсивному механическому воздействию) в присутствии воды. При этом β-PbO переходит в α-PbO. Затем гранулированный α-PbO при 430 °C окисляют в свинцовый сурик (аналогичный процесс при 600 °C приводит к образованию высококачественного гранулированного глета). Использование гранулированного сырья имеет ряд существенных преимуществ. Так, значительно уменьшается пыление, улучшаются условия транспортирования, предотвращается налипание сырья в печи. Кроме того, применение гранулированного сырья дает возможность проводить процесс окисления во взвешенном слое.

Свинцовые крона

Свинцовые крона представляют собой хроматы свинца $PbCrO_4$ лимонного, желтого, оранжевого или красного цвета. Цвет зависит от того, в какой сингонии кристаллизуется крон. В ромбической сингонии цвет пигмента лимонный (светло-желтый), в моноклинной — желтый (темный), а в тетрагональной — оранжевый или красный.

Желтые свинцовые крона по химическому составу представляют собой чистый хромат свинца $PbCrO_4$ или изоморфную смесь хромата и сульфата свинца $PbCrO_4 \cdot nPbSO_4$. Цвет зависит от содержания сульфата в этой смеси — чем оно выше, тем светлее пигмент.

Промышленность выпускает, как правило, три-четыре типа пигмента, различающиеся по цвету. Смешением их можно получить дополнительно целый ряд оттенков. Так, например, светло-лимонный крон содержит 45—50% сульфата свинца, лимонный — 30—40%, средний — до 15%, а темный вообще не содержит сульфата свинца. Введение в состав свинцового крона сульфата свинца приводит к значительному повышению стабильности ромбической сингонии, для которой характерен светло-желтый или лимонный цвет. Одновременно сульфат свинца оказывает разбеливающее действие на пигмент, что также способствует получению светлого цвета. Однако при введении его в количестве более 50% сильно снижается яркость пигмента, поэтому такие крона обычно не применяются.

Желтые свинцовые крона получают осаждением их из растворов (или суспензий) ацетатов, нитратов или хлоридов свинца. Процесс производства кронов состоит из следующих операций: приготовление исходных растворов (суспензий) солей свинца; приготовление раствора хромовой смеси; осаждение

крона; промывка пигмента; фильтрование, сушка, размол и упаковка.

Ацетаты свинца, используемые в качестве исходных растворов, готовят обработкой глета уксусной кислотой. Средние ацетаты свинца обычно не применяют, так как при их приготовлении требуется большой расход уксусной кислоты. Кроме того, в процессе осаждения пигмента образуются в качестве отходов большие количества сильноразбавленной уксусной кислоты. Более экономичным оказывается приготовление основных ацетатов свинца, так как в этом случае используются разбавленные растворы уксусной кислоты. При осаждении же пигмента в качестве побочного продукта образуются ацетаты натрия или калия, которые могут быть выделены и использованы для различных целей. Уксусная кислота как побочный продукт образуется в незначительных количествах. Из основных ацетатов используют чаще всего одно- и двухосновные соли, которые растворяются в воде достаточно хорошо, и пятиосновную соль, образующую в воде суспензию. Последняя является самой дешевой исходной солью.

Хлориды свинца готовят обработкой глета хлороводородной кислотой или раствором хлорида натрия. Чаще всего в качестве исходной соли для получения кронов используют основной хлорид свинца, называемый хлороксидом свинца $PbCl_2 \cdot nPbO$. Так, например, $PbCl_2 \cdot 6PbO$ можно получить обработкой глета раствором NaCl:

$$7PbO + 2NaCl + H_2O \rightarrow PbCl_2 \cdot 6PbO + 2NaOH.$$

В настоящее время желтые и лимонные свинцовые крона получают главным образом из растворов нитратов свинца, среди которых находят применение средняя соль $Pb(NO_3)_2$, основная $Pb(NO_3)_2 \cdot Pb(OH)_2$ и основный нитрат-нитрит $Pb(NO_3)_2 \cdot Pb(NO_2)_2 \cdot Pb(OH)_2$.

При обработке глета азотной кислотой получают средний или основный нитрат свинца; при обработке же металлического свинца азотной кислотой получают средний или основный нитрат-нитрит свинца.

Использование металлического свинца для приготовления нитратов имеет большее практическое значение. Для увеличения скорости растворения свинца в азотной кислоте используют гранулированный свинец с гранулами размером 2—5 мм. При получении средней соли гранулированный свинец обрабатывают 10—15%-ной HNO_3 при 80—90 °С, а при получении нитрат-нитрита используют 4—5%-ную азотную кислоту с температурой 90—100 °С. Процесс обычно осуществляют непрерывным методом в колонном аппарате, в котором поддерживают постоянный уровень гранулированного свинца подачей его через короткие промежутки времени, а азотная кислота подается в аппарат с постоянной скоростью.

Вторым исходным раствором для получения кронов служит так называемая «хромовая смесь», которая представляет собой водный раствор бихромата калия или натрия с добавлением серной (или хлороводородной) кислоты. В отдельных случаях в смесь вводят и другие соединения. Например, часть серной кислоты можно заменить на сульфат алюминия, который в процессе осаждения пигмента перейдет в гидроксид алюминия при добавлении к хромовой смеси небольшого количества соды. Гидроксид алюминия является модифицирующей добавкой, повышающей дисперсность, интенсивность и светостойкость свинцового крона.

Синтез крона проводят при смешении описанных выше исходных растворов. Условия синтеза определяют состав получаемого пигмента. Порядок сливания растворов, интенсивность и длительность перемешивания, кислотность среды и температура — все эти факторы определяют свойства получаемого пигмента. Например, снижение кислотности среды приводит к усилению красного оттенка, светлый пигмент осаждается при 20—25, а темный — при 50 °С.

Ниже приведены химические реакции, которые протекают при осаждении кронов из растворов разных соединений свинца:

$$2[Pb(CH_3COO)_2 \cdot 2Pb(OH)_2] + 3Na_2Cr_2O_7 + 2HCl \rightarrow$$

$$\rightarrow 6PbCrO_4 + 4CH_3COONa + 2NaCl + 5H_2O;$$

$$Pb(CH_3COO)_2 \cdot 2Pb(OH)_2 + Na_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow$$

$$\rightarrow 2[PbCrO_4 \cdot 0{,}5PbSO_4] + 2CH_3COONa + 3H_2O;$$

$$2[Pb(CH_3COO)_2 \cdot 5Pb(OH)_2] + 3Na_2Cr_2O_7 + 6H_2SO_4 + 2HCl \rightarrow$$

$$\rightarrow 6[PbCrO_4 \cdot PbSO_4] + 4CH_3COONa + 2NaCl + 17H_2O;$$

$$4Pb(NO_3)_2 + Na_2Cr_2O_7 + 2H_2SO_4 + 3Na_2CO_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow 2[PbCrO_4 \cdot PbSO_4] + 8NaNO_3 + 3CO_2 + 2H_2O;$$

$$2[Pb(OH)_2 \cdot Pb(NO_3)(NO_2)] + Na_2Cr_2O_7 + 2H_2SO_4 + Na_2CO_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow 2[PbCrO_4 \cdot PbSO_4] + 2NaNO_3 + 2NaNO_2 + CO_2 + 4H_2O.$$

По окончании сливания растворов образовавшуюся суспензию некоторое время выдерживают при перемешивании при определенной температуре и pH среды. Эту операцию называют «вызреванием». Проводят ее с целью получения пигмента определенной кристаллической структуры и необходимой дисперсности.

По окончании процесса получения свинцового крона его отмывают от водорастворимых примесей, затем сушат при 70—80 °С и измельчают.

На рис. 5.18 показана технологическая схема получения желтого свинцового крона из раствора нитрата свинца.

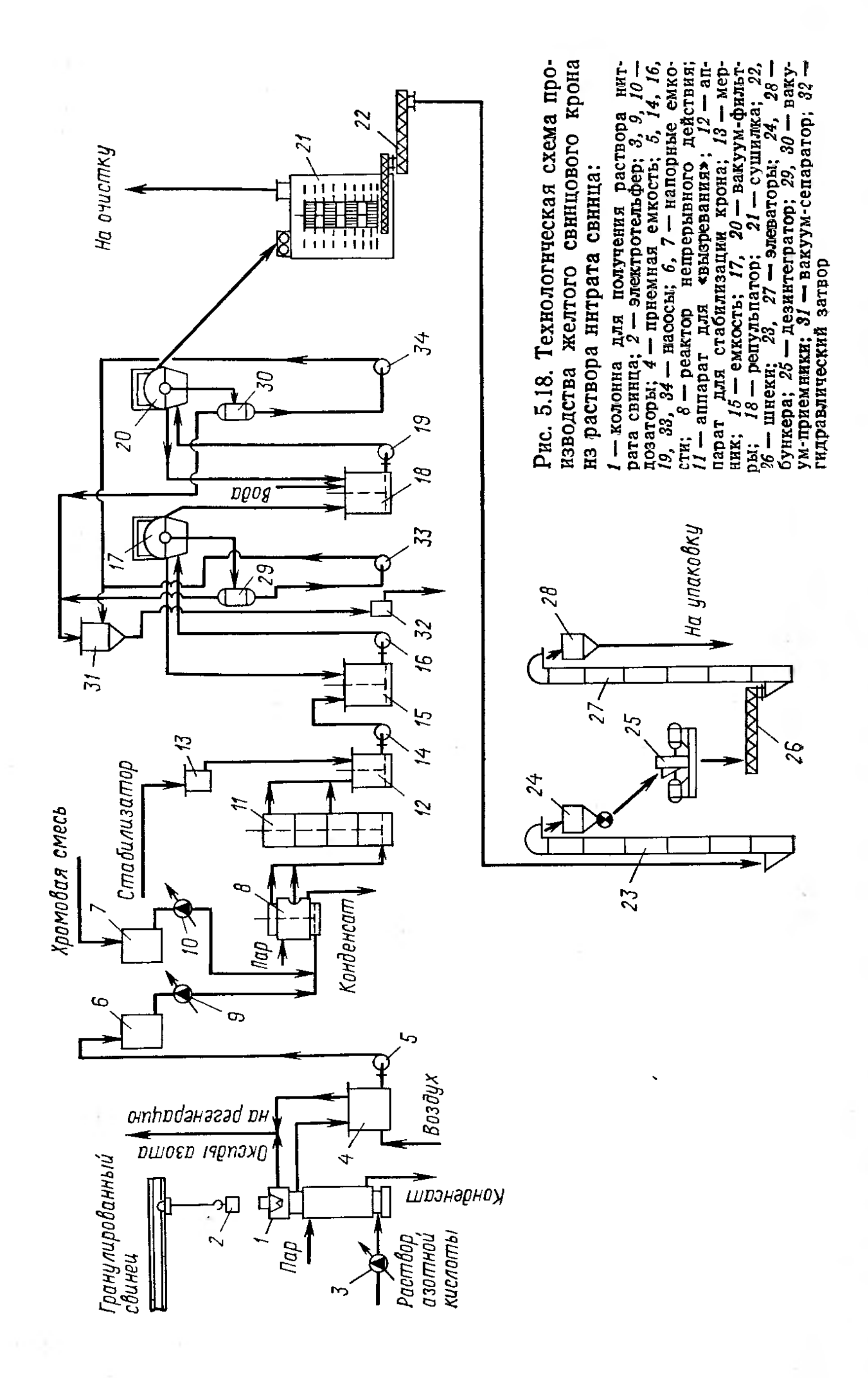


Рис. 5.18. Технологическая схема производства желтого свинцового крона из раствора нитрата свинца:

1 — колонна для получения раствора нитрата свинца; 2 — электротельфер; 3, 9, 10 — дозаторы; 4 — приемная емкость; 5, 14, 16, 19, 33, 34 — насосы; 6, 7 — напорные емкости; 8 — реактор непрерывного действия; 11 — аппарат для «вызревания»; 12 — аппарат для стабилизации крона; 13 — мерник; 15 — емкость; 17, 20 — вакуум-фильтры; 18 — репульпатор; 21 — сушилка; 22, 26 — шнеки; 23, 27 — элеваторы; 24, 28 — бункера; 25 — дезинтегратор; 29, 30 — вакуум-приемники; 31 — вакуум-сепаратор; 32 — гидравлический затвор

Получают этот раствор в колонне *1*, куда предварительно гранулированный свинец подают с помощью электротельфера *2*. Разбавленную до необходимой концентрации азотную кислоту непрерывно вводят через дозатор *3* в нижнюю часть колонны. Раствор нитрата свинца непрерывно сливают в приемную емкость *4*, откуда перекачивают насосом *5* в напорную емкость *6*. Предварительно приготовленную хромовую смесь собирают в напорной емкости *7*. Осаждение пигментов проводят в реакторе непрерывного действия *8*. Исходные растворы непрерывно вводят в него в заданных соотношениях с помощью дозаторов *9* и *10*, а образовавшуюся суспензию непрерывно сливают самотеком для «вызревания» в аппарат *11*. Для стабилизации кристаллической структуры образовавшегося крона предназначен аппарат *12*. В него вводят из мерника *13* предварительно приготовленные растворы стабилизаторов. Суспензию готового пигмента насосом *14* перекачивают в емкость *15*, откуда она поступает для фильтрования на вакуум-фильтр *17*. Отмывку пигмента от водорастворимых солей проводят в репульпаторе *18*. Отфильтрованная на вакуум-фильтре *20* паста пигмента поступает в сушилку *21*. Высушенный пигмент системой шнеков и элеваторов подается на измельчение в дезинтегратор *25* и на упаковку.

Фильтраты из вакуум-фильтров *17* и *20* используются в технологическом процессе, что фактически исключает проблему сброса сточных вод, которые требуется тщательно очищать от ионов тяжелых металлов. Образующиеся в процессе производства нитрата свинца оксиды азота улавливаются и направляются на регенерацию.

Свинцовые желтые крона имеют плотность от 5100 до 6200 кг/м³. Укрывистость их 45—65 г/м², причем этот показатель зависит от цвета крона: для темных оттенков он несколько выше, чем для светлых. Маслоемкость также зависит от цвета: для светлых она составляет 13—28, а для темных — 10—18. Интенсивность свинцовых кронов высокая. Размер частиц свинцового крона от 0,2 до 3 мкм, а форма их зернистая или игольчатая. Свинцовые крона несветостойки: они довольно быстро темнеют и приобретают зеленоватый оттенок. Причиной потемнения пигмента может быть переход из ромбической сингонии в моноклинную. Кроме того, шестивалентный хром может восстанавливаться в трехвалентный, имеющий зеленый цвет. Потемнение связано с темным цветом хромита свинца $PbO \cdot Cr_2O_3$ и окислением свинца с образованием пероксида свинца черного цвета.

В настоящее время разработаны методы получения свинцовых кронов с повышенной светостойкостью. При этом широко используется модификация их поверхности такими соединениями, как гидроксид или фосфат алюминия и др.

Атмосферостойкость свинцовых кронов достаточно хорошая. Термостойкость их невысока. Химическая стойкость зависит в значительной мере от химического состава крона, поскольку кислоты и щелочи по-разному действуют на хромат и сульфат свинца. Так, хромат свинца лишь частично растворим в разбавленных кислотах; в концентрированных хлороводородной и азотной он растворяется полностью, а в уксусной кислоте не растворяется. При воздействии разбавленных растворов щелочей и соды хромат свинца переходит в основной хромат

$PbCrO_4 \cdot PbO$, имеющий оранжевый или красный цвет. Сульфат свинца в концентрированных растворах хлороводородной кислоты и щелочей растворяется. При действии раствора соды хромат свинца переходит в $PbCO_3$.

Свинцовые крона чувствительны к воздействию сероводорода, который вызывает их потемнение за счет образования черного сульфида свинца PbS. Диоксид серы вызывает обесцвечивание пигмента. Модификацией поверхности кронов можно значительно повысить стойкость их к действию этих газов.

Свинцовые крона относят к токсичным соединениям, поскольку в их состав входит свинец и хром. Последний придает кронам канцерогенные свойства. Однако при соблюдении правил личной гигиены, охраны труда и техники безопасности при работе со свинцовыми кронами опасность отравления ими невелика. Гораздо более опасными являются соединения свинца, используемые при синтезе в качестве сырья.

Желтые свинцовые крона очень широко применяют для изготовления различных типов красок и эмалей, клеевых и полиграфических красок, для окраски линолеума, искусственных волокон, пластмасс и др.

Оранжевые и красные свинцовые крона представляют собой основный хромат или оксихромат свинца $PbCrO_4 \cdot PbO$. Оранжевый крон отличается от красного только размером частиц: у красного крона частицы значительно крупнее и имеют вид чешуек. При диспергировании такого пигмента происходит измельчение частиц с изменением цвета на оранжевый.

Кроме обычных свинцовых кронов известен также свинцово-молибдатный крон, который представляет собой смесь хромата, молибдата и сульфата свинца, полученную их совместным осаждением. Цвет этого крона — от оранжево-красного до темно-красного. Выпускаемый промышленностью крон приближенно имеет состав $7PbCrO_4 \cdot PbMoO_4 \cdot PbSO_4$. Его кристаллическая структура еще не изучена в достаточной степени, но обычно ей приписывают искаженную тетрагональную сингонию.

Оранжевый крон получают способом осаждения. В качестве исходной соли свинца используют основные ацетаты, которые готовят обработкой глета разбавленной уксусной кислотой. Осаждение пигмента ведут при 80—90 °С в щелочной среде при pH≥9, для чего в хромовую смесь вводят щелочь и соду:

$$4[Pb(CH_3COO)_2 \cdot 2Pb(OH)_2] + 3Na_2Cr_2O_7 + 2NaOH \rightarrow$$

$$\rightarrow 6[PbCrO_4 \cdot PbO] + 8CH_3COONa + H_2O;$$

$$2[Pb(CH_3COO)_2 \cdot 5Pb(OH)_2] + 3Na_2Cr_2O_7 \rightarrow$$

$$\rightarrow 6[PbCrO_4 \cdot PbO] + 4CH_3COONa + 2NaOH + 9H_2O.$$

После осаждения крона его отмывают от водорастворимых примесей, сушат при 150 °С и измельчают.

Оранжевый крон может иметь цвет от светлого до темного в зависимости от степени дисперсности. Очень светлый крон содержит в качестве примесей желтый крон. Укрывистость и интенсивность оранжевого крона высокие, но по светостойкости он значительно превосходит желтый свинцовый крон. Он также термостоек и обладает коррозионной стойкостью и атмосферостойкостью. В воде пигмент практически нерастворим, в неорганических кислотах и концентрированных растворах щелочей растворяется полностью. Уксусная кислота выщелачивает из крона оксид свинца. Оранжевый крон не вступает в реакцию мылообразования с маслами и карбоксилсодержащими пленкообразующими веществами. Из-за растворимости в слабых кислотах токсичность оранжевого крона значительно выше, чем желтого свинцового крона.

Оранжевый крон применяют для получения грунтовок по стали, атмосферостойких покрытий и др.

Красный крон получают обычно из свинцовых белил, обрабатывая их кипящим раствором нейтрального хромата калия или натрия. Последний получают добавлением к бихромату щелочи или соды.

Процесс осаждения ведут в сильнощелочной среде при кипячении и слабом перемешивании массы. Красный крон можно получать также и из хлороксида свинца. Свойства красного свинцового крона из-за низкой дисперсности хуже, чем оранжевого крона, однако светостойкость его выше. Применяется красный крон очень ограниченно — обычно для грунтовок и шпатлевок.

Свинцово-молибдатный крон получают способом осаждения. В качестве исходной соли свинца обычно используются нитраты, которые получают описанными выше способами. В состав хромовой смеси входят бихромат и сульфат натрия и молибдат аммония. Проведение синтеза свинцово-молибдатного крона требует большого внимания. Даже незначительные отклонения от установленных режимов приводят к получению оранжевого или желтого пигмента вместо красного. Так, например, в процессе осаждения пигмента обязателен избыток соли свинца, в то время как избыток солей хрома недопустим. Поэтому хромовую смесь вливают в раствор нитрата свинца, который берется в небольшом избытке против расчетного. Синтез крона следует проводить при температуре не выше 18—20 °С. Исходные растворы должны быть низкой концентрации. Необходимо соблюдать требуемую продолжительность стадий осаждения, выдержки и др.

Очень важное значение имеет кислотность среды при синтезе крона. При сливе растворов значение pH должно быть

около 4,5; при последующей выдержке — 3,5 для получения оранжевого крона, 2,5 — для красного и 2,0 — для темно-красного. Значение pH регулируется добавлением на различных стадиях синтеза растворов кислоты или щелочи. Кроме того, хромовая смесь предварительно нейтрализуется щелочью до pH 7,1—7,2 для образования хромата Na_2CrO_4.

В процессе синтеза свинцово-молибдатного крона протекают весьма сложные процессы. Установлено, что вначале при сливании исходных растворов выпадают отдельно осадки хромата, сульфата и молибдата свинца. Хромат свинца имеет желтый цвет, сульфат свинца — белый, а молибдат свинца — белый с желтоватым оттенком. При последующем перемешивании смеси цвет ее переходит через оранжевый в красный. Объясняется это тем, что образуется изоморфная смесь состава $7PbCrO_4 \cdot PbMoO_4 \cdot PbSO_4$. Чувствительность происходящих процессов к внешним условиям объясняется полиморфизмом составных частей пигмента и их способностью к образованию изоморфной смеси. Вначале образуется ромбическая сингония хромата свинца светло-желтого цвета. Затем происходит перекристаллизация хромата свинца в тетрагональную сингонию красного цвета. Сульфат свинца не кристаллизуется в тетрагональной сингонии. Вероятно, роль его заключается в стабилизации ромбической сингонии хромата с образованием смеси $PbCrO_4 \cdot PbSO_4$. В этом случае затруднен переход хромата в моноклинную сингонию темно-желтого цвета, которая не способна к перекристаллизации в тетрагональную. Роль молибдата свинца, очевидно, заключается в том, что частицы его служат зародышами при перекристаллизации хромата свинца из ромбической в тетрагональную сингонию. Образование изоморфной смеси хромата и молибдата свинца приводит к стабилизации тетрагональной сингонии, однако красный цвет пигмента может вновь перейти в оранжевый или даже желтый при последующих операциях технологического процесса (промывке, сушке и др.). Поэтому обычно проводят стабилизацию пигмента добавлением таких соединений, как гидроксид алюминия, кремневая кислота, фталат свинца, соединения сурьмы и олова и др. Добавки эти обычно вводят после «вызревания». Маточный раствор при этом нейтрализуют до pH 6,5—7,5. Введение стабилизаторов приводит к повышению также свето-и атмосферостойкости пигмента.

Плотность свинцово-молибдатного крона 5600—6000 кг/м³. Он обладает высокой укрывистостью и интенсивностью, причем эти свойства снижаются при переходе от светлых к темным оттенкам. Оптимальный размер частиц 0,3—0,4 мкм. Светостойкость этого крона примерно такая же, как для желтых свинцовых кронов. Улучшенные сорта обладают очень высокой свето- и атмосферостойкостью. Свинцово-молибдатный крон имеет удовлетворительную стойкость к воздействию уксусной и разбавленной серной кислот, а также щелочей. К воздействию хлороводородной кислоты и извести крон не стоек.

Применяют свинцово-молибдатный крон для изготовления эмалей разных типов, полиграфических красок, для окраски пластмасс и др.

Цинковые крона

Цинковые крона представляют собой целую группу хроматов цинка различного типа. Наибольшее значение имеют высокоосновные крона состава $4ZnO \cdot CrO_3 \cdot 3H_2O$ или $ZnCrO_4 \cdot 3Zn(OH)_2$

и двойные хроматы цинка и калия состава $4ZnO \cdot 3CrO_3 \cdot K_2O \times 3H_2O$ или $3ZnCrO_4 \cdot Zn(OH)_2 \cdot K_2CrO_4 \cdot 2H_2O$.

Получение. Цинковые крона получают способом осаждения. В качестве сырья используют цинковые белила, бихромат калия или хромовый ангидрид, а также серную или хлороводородную кислоту.

Высокоосновный хромат цинка получают обработкой водной суспензии цинковых белил раствором хромового ангидрида:

$$4ZnO + CrO_3 + 3H_2O \rightarrow ZnCrO_4 \cdot 3Zn(OH)_2.$$

При таком способе синтеза не образуются водорастворимые соли, и поэтому осадок не требует отмывки водой. Выпавший в осадок пигмент отделяют фильтрованием, сушат и измельчают.

Двойной хромат цинка и калия обычно получают обработкой водной суспензии цинковых белил хромовой смесью:

$$4ZnO + 2K_2Cr_2O_7 + 2HCl + 2H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow 3ZnCrO_4 \cdot Zn(OH)_2 \cdot K_2CrO_4 \cdot 2H_2O + 2KCl.$$

Вместо хлороводородной кислоты можно использовать серную. Установлено, что основные соли цинка гораздо легче вступают в реакцию с бихроматом калия, чем оксид цинка со смесью растворов бихромата калия и кислоты (хромовой смесью). Поэтому синтез проводят в два этапа: вначале к суспензии цинковых белил прибавляют раствор серной или хлороводородной кислоты для получения основных солей цинка, к которым затем добавляют раствор бихромата калия:

$$5ZnO + H_2SO_4 + 3H_2O \rightarrow 4Zn(OH)_2 \cdot ZnSO_4;$$
$$4[4Zn(OH)_2 \cdot ZnSO_4] + 10K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow$$
$$\rightarrow 5[3ZnCrO_4 \cdot Zn(OH)_2 \cdot K_2CrO_4 \cdot 2H_2O] + 5K_2SO_4 + 2H_2O.$$

Оснóвные сульфаты цинка в отличие от оснóвных хлоридов цинка при обработке бихроматом калия не полностью вступают в реакцию, и в кроне остается 2—7% групп SO_4^{2-}. Поэтому предпочтение отдают оснóвным хлоридам цинка, т. е. используют при синтезе хлороводородную кислоту.

В отличие от высокоосновного хромата цинка, полученного из цинковых белил и хромового ангидрида, двойной хромат цинка и калия требует отмывки от водорастворимых солей. При проведении этой операции следует учитывать частичную растворимость крона в воде и поэтому использовать ее в мини-

мальных количествах. Маточный раствор и промывные воды всегда содержат ионы CrO_4^{2-}, что вызывает необходимость их очистки.

Свойства. Высокоосновный хромат цинка имеет блеклый желтый цвет, большую маслоемкость, малую интенсивность, низкую укрывистость и небольшую светостойкость. Однако он обладает очень высокими антикоррозионными свойствами. Объясняется это тем, что вода медленно выщелачивает из крона ионы CrO_4^{2-}, которые оказывают пассивирующее действие на металл.

Двойные хроматы цинка и калия имеют насыщенный лимонно-желтый цвет. В отличие от высокоосновного хромата этот пигмент обладает очень хорошими пигментными свойствами, причем чем больше в нем групп CrO_3, тем лучше характеристики: светлее и насыщеннее цвет, выше укрывистость, интенсивность и светостойкость, меньше маслоемкость. По пигментным свойствам двойной хромат уступает желтому свинцовому крону, но значительно превосходит его по светостойкости.

Как высокоосновный хромат цинка, так и двойной хромат цинка и калия полностью растворяются в кислотах и щелочах.

Применение. Высокоосновный хромат цинка применяют для изготовления материалов для грунтования легких металлов, а двойной хромат цинка и калия — для изготовления красок и эмалей разных типов, а также материалов для грунтования черных металлов.

Кадмиевые пигменты

В качестве пигментов желтых, оранжевых и красных цветов используются сульфиды кадмия и ртути.

Желтые кадмиевые пигменты по химическому составу представляют собой сульфид кадмия CdS или его изоморфную смесь с сульфидом цинка $CdS \cdot nZnS$. Меняя соотношения между сульфидами кадмия и цинка, можно получить целую гамму цветов от лимонного до оранжево-желтого.

Желтые кадмиевые пигменты получают термическим (прокалочным) или комбинированным (осадочно-прокалочным) способом. Сырье для получения пигмента должно быть химически чистым, поскольку даже незначительные примеси Ni, Pb, Cu, Fe и др. ухудшают цвет пигмента.

Процесс изготовления пигмента прокалочным способом состоит из приготовления и прокаливания шихты, последующей промывки, сушки и измельчения пигмента. Шихту готовят смешением карбоната кадмия с серой и цинковыми белилами в шаровой мельнице. Сера берется в избытке по сравнению с расчетным количеством, так как при последующей термической обработке шихты возможно ее частичное выгорание. Температура термической обработки шихты 500—600 °С. Для предотвращения окисления сульфида кадмия прокалку ведут без доступа воздуха. Для этой цели применяют муфельные печи. Реакции, происходящие в процессе прокаливания, могут быть представлены следующим образом:

$$CdCO_3 \rightarrow CdO + CO_2;$$

$$2CdO + 3S \rightarrow 2CdS + SO_2;$$

$$2ZnO + 3S \rightarrow 2ZnS + SO_2;$$

$$CdS + n\,ZnS \rightarrow CdS \cdot n\,ZnS.$$

Продукт прокаливания отмывают для удаления сульфатов кадмия и цинка, которые образуются в результате окисления сульфидов при прокаливании. Полученный пигмент сушат и измельчают.

При получении желтых кадмиевых пигментов осадочно-прокалочным способом термической обработке (прокаливанию) подвергают осадок, который получают осаждением из растворов сульфата кадмия соединениями серы. В качестве последних чаще всего используют сульфиды натрия и бария и тиосульфат натрия.

При использовании сульфида натрия и бария осаждение проводится при 70—80 °С при постепенном приливании их растворов к раствору соли кадмия или смеси солей кадмия и цинка:

$$CdSO_4 + Na_2S \rightarrow CdS + Na_2SO_4;$$

$$CdSO_4 + BaS \rightarrow CdS + BaSO_4.$$

Полученный осадок отфильтровывают и, не промывая, сушат, а затем прокаливают при 500—600 °С. После прокаливания продукт подвергается «гашению» водой, измельчается в мельнице мокрого помола, отмывается от водорастворимых солей и сушится. Готовый пигмент измельчают.

Осадочно-прокалочный способ получения желтых кадмиевых пигментов с использованием тиосульфата натрия значительно отличается от описанного выше. При этом методе вначале нагревают кристаллический тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3 \times 5H_2O$ при 60—70 °С до полного его растворения в собственной кристаллизационной воде. К полученному раствору добавляют кристаллический сульфат кадмия и цинковые белила. Массу перемешивают некоторое время при 60—80 °С. При этом вода частично испаряется. Полученную таким образом шихту подвергают термической обработке при 500—600 °С. Продукт про-

каливания отмывают от водорастворимых солей, сушат и измельчают. Реакции, протекающие при описанном выше методе получения пигмента, могут быть представлены следующим образом:

$$CdSO_4 + Na_2S_2O_3 \rightarrow CdS_2O_3 + Na_2SO_4;$$

$$CdS_2O_3 + H_2O \rightarrow CdS + H_2SO_4.$$

Выделяющаяся серная кислота разлагает тиосульфат натрия с выделением серы и сернистого ангидрида, поэтому необходимо вводить избыток тиосульфата натрия. Кроме того, для нейтрализации серной кислоты вводят соду. Цинковые белила растворяют в серной кислоте с образованием сульфата цинка, который реагирует с тиосульфатом натрия так же, как и сульфат кадмия.

Производство кадмиевых желтых пигментов относится к вредным. Водорастворимые соединения кадмия токсичны. Готовый пигмент менее токсичен из-за своей химической инертности. Однако пыль его очень вредна. Предельно допустимая концентрация кадмия и его соединений в воздухе рабочей зоны составляет 0,2 мг/м^3.

Желтые кадмиевые пигменты обладают высокой свето- и атмосферостойкостью. В отсутствие кислорода воздуха кадмиевые пигменты характеризуются очень высокой термостойкостью, однако в присутствии кислорода воздуха при нагревании выше 300 °C происходит окисление сульфида кадмия с изменением цвета пигмента.

Сульфид кадмия щелочестоек. В разбавленных хлороводородной и серной кислотах он не растворяется; не растворяется также в концентрированных кислотах, в разбавленной азотной кислоте, а также в кипящей разбавленной серной кислоте.

Плотность желтых пигментов 4200—4700 кг/м^3, маслоемкость 25—45, укрывистость 30—60 г/м^2. Дисперсность зависит от способа получения пигмента. В среднем 50—80% частиц имеют размер менее 1, а 95% — менее 5 мкм. Кроме чистых кадмиевых пигментов промышленностью выпускаются также соосажденные смеси $CdS + BaSO_4$, называемые *кадмопонами.*

Желтые кадмиевые пигменты имеют высокую стоимость и поэтому применяются главным образом в производстве художественных красок. Кроме того, они используются для окрашивания синтетических волокон, пластмасс, а также для изготовления цветного стекла.

Оранжевые и красные кадмиевые пигменты. В отличие от желтых эти пигменты представляют собой твердый раствор сульфида и селенида кадмия $CdS \cdot nCdSe$. Цвет и оттенок пигмента зависят от содержания селенида кадмия и меняются от оранжевого до пурпурного с его увеличением.

Получают красные пигменты термическим (прокалочным) и комбинированным (осадочно-прокалочным) способами.

В первом случае из карбоната кадмия, серы и селена готовят шихту тщательным смешением. Прокаливание шихты проводят при 550—580 °C:

$$CdCO_3 \rightarrow CdO + CO_2; \quad Cd + S \rightarrow CdS;$$

$$2CdO + S \rightarrow 2Cd + SO_2; \quad Cd + Se \rightarrow CdSe;$$

$$2CdO + Se \rightarrow 2Cd + SeO_2; \quad CdS + nCdSe \rightarrow CdS \cdot nCdSe.$$

При прокаливании выделяются токсичные газы SO_2 и SeO_2. Кроме того, сульфид кадмия частично окисляется кислородом воздуха до сульфата.

Продукт прокаливания подвергают «гашению», отмывают от водорастворимых примесей, сушат и измельчают.

При осадочно-прокалочном методе получения красных кадмиевых пигментов вначале растворяют селен в растворе сульфида натрия или бария при 80—90 °C. Затем этот раствор приливают к раствору водорастворимой соли кадмия, чаще всего сульфата кадмия. Выпавший осадок отмывают от водорастворимых примесей, сушат и подвергают термической обработке при 550—580 °C. После прокаливания продукт вновь отмывают, сушат и измельчают.

Ниже приведены реакции, протекающие при синтезе:

$$2Na_2S + 2Se \rightarrow Na_2S + Na_2Se + Se + S;$$

$$2CdSO_4 + Na_2S + Na_2Se \rightarrow CdS + CdSe + 2Na_2SO_4;$$

$$CdS + nCdSe \rightarrow CdS \cdot nCdSe.$$

Производство красных кадмиевых пигментов так же, как и производство желтых, относится к вредным.

Плотность оранжевого кадмия 4500 кг/м^3, темно-красного — 5300 кг/м^3; укрывистость всех марок высокая — 28—30 г/м^2; маслоемкость 30—60. Размер частиц зависит от способа получения. В среднем пигмент содержит до 40% частиц менее 1 и до 90% — менее 5 мкм.

В уксусной и разбавленных серной и хлороводородной кислотах пигмент не растворяется. В концентрированных кислотах растворяется с выделением токсичных газов H_2S и H_2Se. Красные кадмиевые пигменты обладают высокой термо-, свето- и атмосферостойкостью.

Так же, как и желтые, красные кадмиевые пигменты могут выпускаться в виде кадмопонов $CdS \cdot nCdSe + BaSO_4$.

Красные кадмиевые пигменты, как и желтые, используют в художественных красках, для окраски синтетических волокон и пластических масс, а также для изготовления красных рубиновых стекол.

Прочие желтые, оранжевые и красные пигменты

Кроме рассмотренных выше пигментов желтого, оранжевого и красного цветов промышленность выпускает также и другие. Однако по тем или иным причинам они находят ограниченное применение. Наибольший практический интерес представляют антикоррозионные пигменты: силикохромат и цианид свинца, плюмбат и хромат кальция и др.

5.6.2. Зеленые, синие и фиолетовые пигменты

В эту группу хроматических пигментов входит большое число разнообразных по химическому составу и свойствам соединений. Общим для всех них является то, что они способны поглощать электромагнитное излучение в области длинноволновой части видимого спектра и поэтому имеют зеленый, синий и фиолетовый цвета, называемые «холодными».

В состав описываемой группы входят пигменты, представляющие собой оксиды металлов, а также соли, в том числе комплексные и алюмосиликаты. Наибольшее значение из них имеют оксиды хрома зеленого цвета, железная лазурь (комплексная соль) и ультрамарин (алюмосиликат) синих цветов.

Среди других особый интерес представляют соединения на основе кобальта. Они имеют очень красивые чистые цвета (голубые, синие, зеленые, фиолетовые), однако из-за высокой стоимости применяются главным образом в художественных красках или для специальных целей.

Особую группу представляют зеленые пигменты, полученные смешением желтых и синих пигментов. Их и принято называть *смешанными*, или *смесевыми*. Подавляющее большинство лакокрасочных материалов зеленых цветов получены именно на смеси желтых и синих пигментов.

Оксиды хрома

Пигментный оксид хрома. По химическому составу этот пигмент представляет собой оксид хрома Cr_2O_3. Цвет — оливково-зеленый с оттенками от желтоватого до синеватого. Цвет и пигментные свойства зависят от условий получения.

Получают пигментный оксид хрома термическим (прокалочным) и комбинированным (осадочно-прокалочным) способами.

Наибольшее распространение нашел т е р м и ч е с к и й с п о с о б, который заключается в восстановлении бихромата калия или натрия в присутствии серы, угля и солей аммония или гипса. Шихта, состоящая из перечисленных компонентов, готовится тщательным их смешением и затем прокаливается. При этом протекают следующие реакции:

$$K_2Cr_2O_7 + S \rightarrow Cr_2O_3 + K_2SO_4;$$

$$K_2Cr_2O_7 + 2C \rightarrow Cr_2O_3 + K_2CO_3 + CO;$$

$$K_2Cr_2O_7 + 2NH_4Cl \rightarrow Cr_2O_3 + 2KCl + 4H_2O + N_2;$$

$$K_2Cr_2O_7 + CaSO_4 \rightarrow Cr_2O_3 + K_2SO_4 + CaO + 1,5\ O_2.$$

На цвет и пигментные свойства существенное влияние оказывает температура прокаливания. Так, при 600 °C получается темный пигментный оксид хрома с низкой укрывистостью. При повышении температуры до 800 °C свойства улучшаются, но оптимальные свойства пигмента достигаются проведением прокаливания при 900 °C. При дальнейшем повышении температуры свойства пигмента вновь ухудшаются. При температурах выше 700—800 °C оксид хрома частично сплавляется с образующимися при реакции восстановления солями (K_2SO_4, K_2CO_3), что приводит к ухудшению пигментных свойств. Поэтому обычно проводят двухступенчатое прокаливание. Вначале шихту прокаливают при 650—700 °C, измельчают, отмывают от водорастворимых солей и сушат. Второе прокаливание ведут уже при 700—800 °C. Затем продукт прокаливания вновь отмывают, сушат и измельчают.

На рис. 5.19 показана технологическая схема описанного процесса получения пигментного оксида хрома.

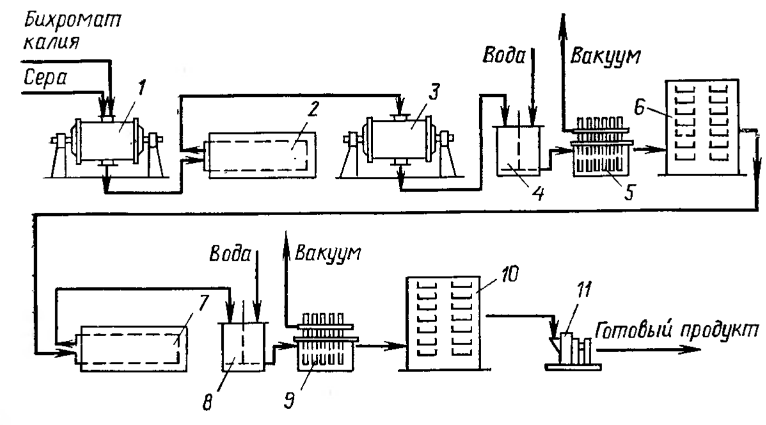


Рис. 5.19. Технологическая схема получения пигментного оксида хрома:
1, 3 — шаровые мельницы; *2, 7* — печи; *4, 8* — аппараты для промывки; *5, 9* — фильтры; *6, 10* — сушилки; *11* — дезинтегратор

Шихта готовится в шаровой мельнице *1*, откуда она поступает на первое прокаливание в печь *2*. Продукт прокаливания затем измельчают в шаровой мельнице *3* и отмывают водой от водорастворимых примесей в аппарате *4*. Отмытый, отфильтрованный на фильтре *5* и высушенный в сушилке *6* продукт прокаливают вторично в печи *7*. Затем проводится дополнительная промывка пигмента в аппарате *8*, фильтрация на фильтре *9* и сушка в сушилке *10*. Измельчение проводится в дезинтеграторе *11*.

О с а д о ч н о-п р о к а л о ч н ы й способ получения пигментного оксида хрома состоит в получении гидроксида хрома с последующей его дегидратацией. Гидроксид хрома можно получать различными способами: осаждением солей трехвалентного хрома щелочами или восстановлением хроматов щелочных металлов в растворе. В последнем случае в качестве восстановителей могут использоваться органические соединения или сера.

Восстановление органическими соединениями (чаще всего мелассой) проводят при повышенной температуре (130—135 °С) и давлении 0,2—0,25 МПа:

$$Na_2Cr_2O_7 + 4H_2O + 3RCOH \rightarrow 2Cr(OH)_3 + 2NaOH + 3RCOOH.$$

При использовании в качестве восстановителя серы применяют щелочной раствор хромата натрия. К этому раствору добавляют суспензию серы, полученную ее размолом в части раствора хромата натрия. Процесс ведут при 102—103 °С:

$$4Na_2CrO_4 + 6S + 7H_2O \rightarrow 4Cr(OH)_3 + 3Na_2S_2O_3 + 2NaOH.$$

Полученный осадок гидроксида хрома отмывают горячей водой и прокаливают при 800—850 °С:

$$2Cr(OH)_3 \rightarrow Cr_2O_3 + 3H_2O.$$

Кроме этого основного процесса при прокаливании происходит взаимодействие части образовавшегося оксида хрома со щелочью с образованием хроматов натрия. Поэтому после прокаливания продукт вновь отмывают и затем сушат и измельчают.

Как уже отмечалось выше, цвет пигментного оксида хрома может иметь желтоватый или синеватый оттенок, что зависит от условий прокаливания. Так, для получения пигмента с желтоватым оттенком необходимо, чтобы паста гидроксида хрома содержала около 5% гидроксида натрия. Прокаливание ведут при 780—800 °С. Для получения же пигмента с синеватым оттенком в пасту гидроксида хрома вводят 3%-ный раствор борной кислоты и прокаливание проводят при 970—1000 °С.

Плотность пигментного оксида хрома 5220 кг/м³; средний размер частиц 0,2—0,3 мкм; удельная поверхность 6—7 м²/г; укрывистость 8—12 г/м²; маслоемкость 18—25. Оксид хрома

имеет высокие светостойкость, атмосферостойкость и стойкость к действию агрессивных газов. Он нерастворим во всех кислотах и щелочах. Легко окисляется расплавленными окислителями (нитратами, перхлоратами), воздухом в присутствии щелочей, а также горячими растворами некоторых окислителей.

Применяется пигментный оксид хрома для изготовления всех видов лакокрасочных материалов, для художественных красок, для окраски пластмасс, изготовления денежных знаков и др.

Изумрудная зелень. Этот пигмент имеет очень красивый изумрудно-зеленый цвет. По химическому составу представляет собой гидроксид хрома $Cr_2O_3 \cdot nH_2O$, где $n = 1,5—2,5$. Бóльшая часть воды — адсорбционная и может быть удалена без изменения цвета пигмента. Около одной трети воды является гидратной, и удаление ее приводит к разрушению пигмента с образованием Cr_2O_3.

Получают пигмент т е р м и ч е с к и м (прокалочным) способом и о с а ж д е н и е м (восстановлением под давлением) из растворов бихромата натрия.

Наиболее широкое распространение получил первый способ. Он заключается в прокаливании смеси борной кислоты и бихромата натрия или калия при 550—600 °С:

$$4H_3BO_3 \rightarrow H_2B_4O_7 + 5H_2O;$$

$$K_2Cr_2O_7 + H_2B_4O_7 \rightarrow K_2B_4O_7 + H_2Cr_2O_7;$$

$$2H_2Cr_2O_7 + 2H_2O \rightarrow 2(Cr_2O_3 \cdot 2H_2O) + 3O_2;$$

$$Cr_2O_3 \cdot 2H_2O + H_2B_4O_7 \rightarrow Cr_2O_3 \cdot H_2O + 2B_2O_3 + 2H_2O.$$

Плав, полученный после прокаливания, обрабатывают кипящей водой. При этом из него переходит в раствор пироборат калия, а в осадке остается изумрудная зелень. Осадок отмывают горячей водой почти до полного удаления борной кислоты, фильтруют, сушат и измельчают.

Цвет пигмента зависит от вида используемого сырья. Так, при использовании бихромата калия получается пигмент яркого цвета. При использовании же бихромата натрия, введении в шихту дополнительно алюмокалиевых квасцов и прокаливании при более высокой температуре (650—700 °С) цвет пигмента получается темный.

Второй способ получения изумрудной зелени заключается в восстановлении концентрированных растворов хроматов и бихроматов натрия органическими соединениями (мелассой) или водородом. Процесс ведут при 350—360 °С и давлении 35 МПа в установке непрерывного действия.

Изумрудная зелень светостойка и атмосферостойка, не чувствительна к действию агрессивных сернистых газов, не растворяется в кислотах и щелочах; термостойкость ее 200 °С.

Изумрудная зелень очень широко применяется для изготовления художественных красок, а также для получения некоторых эмалей.

Железная лазурь

Железная лазурь представляет собой смешанный ферроцианид железа и щелочного металла (калия, натрия) или аммония. Химический состав лазури зависит от условий синтеза и может быть выражен формулой: $Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot xMe_4[Fe(CN)_6] \cdot nH_2O$, где x=0,3—0,8. Содержание воды составляет 3—17%. Цвет лазури меняется от темно-синего (почти черного) до синего (иногда голубого) и может иметь красноватый («бронзящий») оттенок. Цвет и оттенок зависят от химического состава лазури. Так, например, чем больше пигмент содержит калия и одновременно групп $Fe(CN)_6^{4-}$ и чем меньше воды, тем цвет светлее. При замене калия на натрий цвет становится тусклым, а при замене калия на аммоний пропадает красноватый оттенок. Вообще красноватый оттенок больше характерен для темных марок лазури.

Получение. Железную лазурь получают способом осаждения в две стадии. На первой стадии получают белый осадок («белое тесто») при взаимодействии железного купороса с ферроцианидом калия:

$$2FeSO_4 + 1{,}8K_4Fe(CN)_6 \rightarrow Fe_2[Fe(CN)_6] \cdot 0{,}8K_4Fe(CN)_6 + 2K_2SO_4.$$

Состав белого осадка непостоянен и зависит от соотношения исходных компонентов, температуры осаждения, концентрации и интенсивности перемешивания. Чем больше избыток $FeSO_4$ и выше температура осаждения, тем больше ферроцианида калия в осадке.

Белый осадок очень легко окисляется на воздухе с образованием лазури синего цвета:

$$6\{Fe_2[Fe(CN)_6] \cdot 0{,}8K_4Fe(CN)_6\} + 2KClO_3 + 6H_2SO_4 \rightarrow$$
$$\rightarrow 3\{Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot 0{,}6K_4Fe(CN)_6\} + 2KCl + 2K_2SO_4 + 6H_2O.$$

На практике для перевода белого осадка в пигмент применяют окислители — бертолетову соль или бихромат калия. Перед окислением белый осадок подвергают термической обработке — кипячению. Эта операция является очень важной, поскольку от условий ее проведения зависят состав и свойства белого осадка, а в дальнейшем — лазури. Чем больше продолжительность кипячения, тем больше ферроцианида калия со-

держится в белом осадке и тем светлее получается лазурь. Кипячение обычно проводят в кислой среде, что значительно повышает эффект термической обработки.

По окончании кипячения осадок охлаждают до 60—70 °С и добавляют раствор окислителя. При использовании в качестве окислителя бертолетовой соли окисление ведут при 60—70 °С, а при использовании бихромата калия — при 20—30 °С. В последнем случае лазурь обычно получается более светлого цвета.

По окончании процесса окисления лазурь отмывают от водорастворимых примесей. Эта операция очень трудоемкая, так как лазурь очень медленно оседает из водной суспензии. Для ускорения этого процесса добавляют поверхностно-активные вещества. Можно не производить отстаивания суспензии лазури, а сразу после репульпации фильтровать ее. Отмытую лазурь сушат и измельчают. Измельчение связано с пылением лазури, при этом лазурь может образовывать с воздухом взрывоопасные смеси.

Лазурь можно выпускать в виде пасты в растворе пленкообразующего вещества. В этом случае после фильтрации отмытой лазури к водной пасте добавляют пленкообразующее вещество и поверхностно-активные вещества и смесь перемешивают. Происходит процесс инверсии смачиваемости, т. е. частички лазури, первоначально смоченные водой, смачиваются пленкообразующим веществом. Вода, не совмещающаяся с последним, отделяется и удаляется в вакууме. Полученная паста пигмента может непосредственно использоваться для изготовления красок и эмалей. При получении лазури в таком выпускном виде отпадают операции сушки и измельчения, связанные со значительным пылением.

На рис. 5.20 представлена технологическая схема получения железной лазури.

Растворы железного купороса и ферроцианида калия готовят соответственно в аппаратах *1* и *2* и после очистки на фильтрах *7*, *11* подаются в реактор *14*. Полученный белый осадок окисляют бертолетовой солью, раствор которой готовят в аппарате *3*. Для создания кислой среды в реактор заливают из мерника *16* хлороводородную (или серную) кислоту. По окончании синтеза лазурь отмывают от водорастворимых примесей с применением системы листовых вакуум-фильтров *17* и репульпаторов *20*. Отмытая лазурь из последнего фильтра попадает в бункер *18*, а из него — в гребковую вакуум-сушилку *21*. Высушенную лазурь шнеком *22* и элеватором *23* подают на измельчение в мельницу *25*. Измельченную лазурь собирают в бункер *26*, откуда она поступает на упаковку.

Свойства. Особенностью железной лазури является ее исключительно высокая степень дисперсности. Так, размер ее частиц может достигать величины 0,02—0,04 мкм. Удельная поверхность такой лазури около 110—120 м²/г. Степень дисперсности лазури оказывает влияние на ее свойства. Напри-

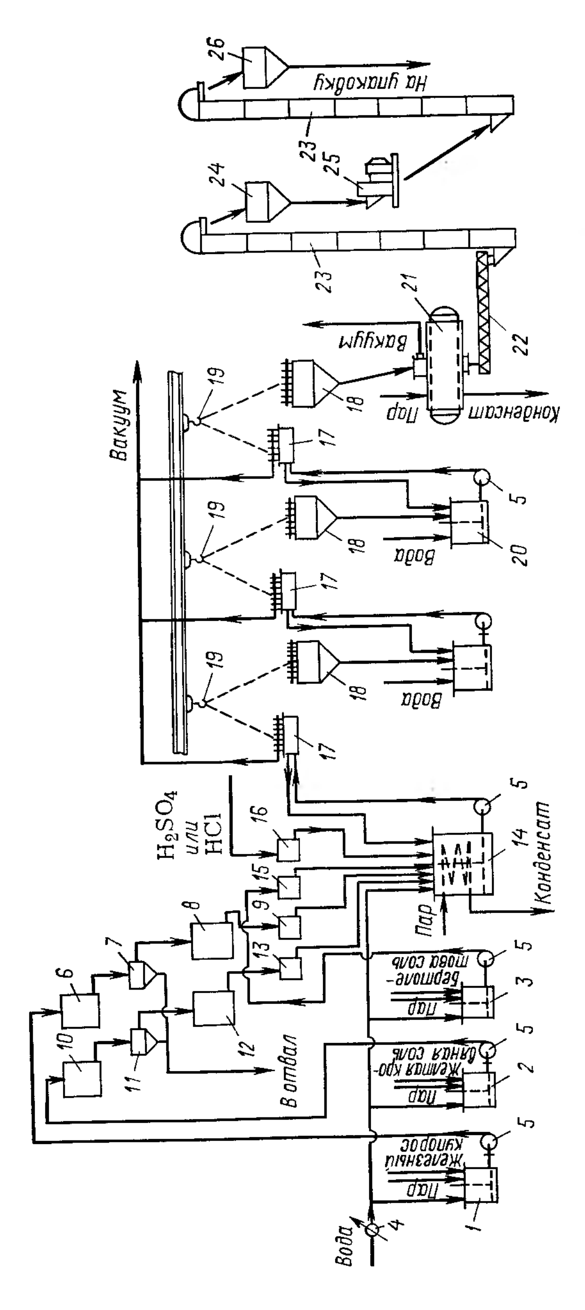


Рис. 5.20. Технологическая схема получения железной лазури:
1—3 — аппараты для приготовления исходных растворов; *4* — жидкостной счетчик; *5* — насос; *6, 10* — приемные емкости; *7, 11* — фильтры; *8, 12* — сборники; *9, 13, 15, 16* — мерники; *14* — реактор; *17* — вакуум-фильтр; *18, 24, 26* — бункера; *19* — электротельфер; *20* — репульпатор; *21* — гребковая вакуум-сушилка; *22* — шнек; *23* — элеватор; *25* — мельница

мер, лазурь тонкодисперсных марок имеет очень темный, почти черный цвет, а грубодисперсных — светло-синий цвет. Плотность лазури 1850—1920 кг/м³; укрывистость 10—20 г/м²; маслоемкость 40—58; интенсивность очень высокая (наивысшая среди неорганических пигментов).

Атмосферостойкость и светостойкость лазури хорошие. Однако в смеси с некоторыми пигментами она изменяет цвет при световом облучении. Так, в смеси с цинковыми белилами лазурь приобретает зеленый оттенок, что объясняется фотохимическими процессами, приводящими к образованию ферроцианида цинка. В присутствии диоксида титана лазурь обесцвечивается, по-видимому, за счет фотохимического процесса ее восстановления. Светостойкость лазури в значительной степени зависит от типа пленкообразующего вещества, при этом наихудшие свойства оказываются в клеевых красках, а в масляных — наилучшие. Термостойкость лазури также зависит от типа пленкообразующего вещества и составляет 160—240 °С.

Лазурь обладает стойкостью к действию слабых и средних кислот. Концентрированная серная кислота разрушает ее (особенно при кипении). Концентрированная хлороводородная кислота растворяет лазурь. Щелочи, даже очень слабые, также разлагают лазурь.

Если частично заменить в лазури Fe^{2+} на Co^{2+}, Ni^{2+} или Mn^{2+}, можно получить пигмент, стойкий к действию слабых щелочей.

Применение. Лазурь очень широко используют для изготовления красок и эмалей различного назначения, для производства полиграфических красок, красок для кожи, для изготовления цветных карандашей и др.

Ультрамарин

Ультрамарин представляет собой алюмосиликат натрия состава $(Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot mSiO_2)_x \cdot Na_2S_n$, содержащий сульфиды и полисульфиды натрия. Ультрамарин может иметь синий, зеленый, фиолетовый и красный цвет. Наибольшее практическое применение находит синий ультрамарин. Для него $m=2{,}5$—$3{,}0$, $n=2$—5, $x=2{,}5$—$3{,}0$.

Получение. Ультрамарин получают термическим способом. В качестве сырья используются: каолин $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, инфузорная земля, сера и карбонат натрия. Ко всем этим веществам предъявляют особые требования. Например, все сырье должно быть сухим во избежание разложения образующихся полисульфидов натрия; сода по той же причине не должна содержать бикарбонатов; каолин и инфузорная земля не должны иметь примесей железа; сера не должна содержать мышьяка во избежание образования очень токсичного мышьяковистого водорода и т. д.

В качестве восстановителя к смеси перечисленных соединений добавляется каменноугольный пек или древесный уголь.

Все компоненты смеси тщательно измельчают, смешивают в необходимых соотношениях и подвергают совместному измельчению для гомогенизации.

Термическую обработку шихты проводят либо одностадийным методом, либо двухстадийным. По первому методу шихту помещают в специальные пористые тигли из шамота. В каждый такой тигель загружают 5—7 кг шихты. Тигли закрывают крышкой и устанавливают в печь рядами, один на другом.

Процесс термообработки (обжига) делится на три периода. Первый идет при повышении температуры в печи примерно до 450 °С без доступа воздуха в восстановительной среде. В этот период образуются сульфиды и полисульфиды натрия.

Второй период характеризуется реакцией между образовавшимися полисульфидами и каолином, в результате чего образуется зеленый ультрамарин.

Процесс протекает так же, как и на первой стадии, без доступа воздуха в восстановительной среде при повышении температуры до 725—780 °С и выдержке при этой температуре в течение нескольких часов.

Третий период обжига состоит в окислении зеленого ультрамарина с образованием синего продукта. На производстве этот период называется «томлением»; он протекает при охлаждении печи при доступе кислорода воздуха. Продолжительность «томления» 8—15 сут.

Одностадийный метод обжига шихты приводит к получению неоднородного продукта, так как температурный режим в печи неравномерный. Кроме того, этот метод отличается исключительной продолжительностью. Печь, в которой проводится обжиг, имеет низкий коэффициент полезного действия, поскольку много времени тратится на ее разогрев. Условия труда при проведении обжига по описанному методу очень тяжелые.

В настоящее время разработан двустадийный метод обжига шихты, который позволяет устранить перечисленные выше недостатки. Сущность метода состоит в раздельном получении зеленого и синего ультрамарина. Для каждой стадии используется специальное механизированное оборудование, на котором возможно при получении зеленого ультрамарина нагревать сравнительно небольшое количество шихты, а при получении синего — перемешивать продукт. Для первой стадии могут использоваться, например, шахтные печи, а для второй — печи с мешалками. Продолжительность такого двустадийного метода 40—50 ч. Еще более эффективен непрерывный метод получения ультрамарина во вращающихся печах.

При любом способе термической обработки шихты получают ультрамарин-полуфабрикат, который требует дополнительной обработки — отмывки от водорастворимых примесей, сушки и измельчения.

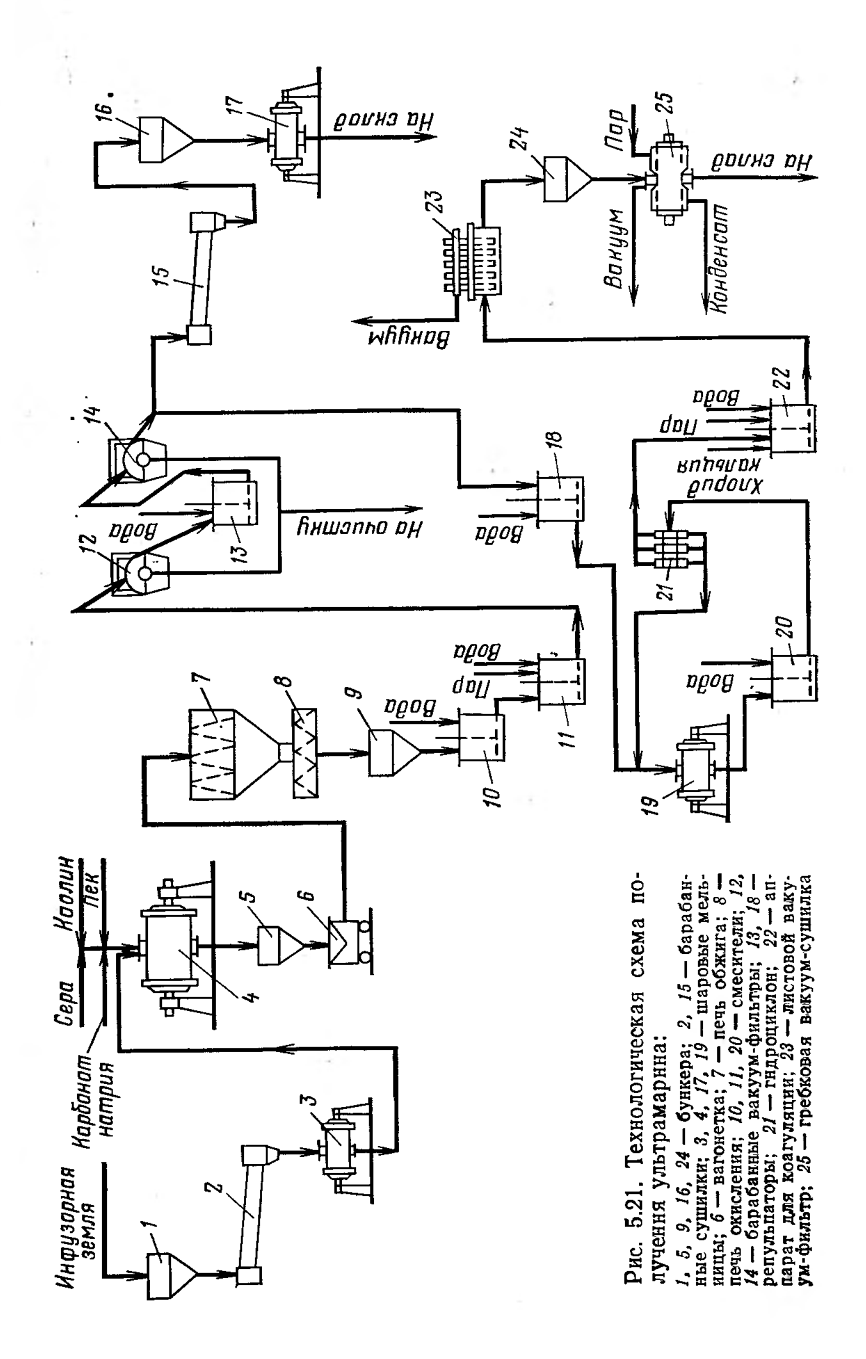


Рис. 5.21. Технологическая схема получения ультрамарина:

1, 5, 9, 16, 24 — бункера; *2, 15* — барабанные сушилки; *3, 4, 17, 19* — шаровые мельницы; *6* — вагонетка; *7* — печь обжига; *8* — печь окисления; *10, 11, 20* — смесители; *12, 14* — барабанные вакуум-фильтры; *13, 18* — репульпаторы; *21* — гидроциклон; *22* — аппарат для коагуляции; *23* — листовой вакуум-фильтр; *25* — гребковая вакуум-сушилка

На рис. 5.21 представлена технологическая схема получения ультрамарина.

Инфузорную землю сушат в барабанной сушилке *2*, размалывают затем в шаровой мельнице *3* и подают на приготовление шихты в шаровую мельницу *4*. Туда же добавляют сухой каолин, серу, карбонат натрия и каменноугольный пек. Обжиг полученной шихты производят в печи *7* и окисляют в печи *8*. Ультрамарин-полуфабрикат отмывают водой методом репульпации с использованием барабанных вакуум-фильтров *12* и *14* и репульпатора *13*. Отфильтрованную пасту ультрамарина сушат в барабанной сушилке *15* и измельчают на мельнице *17*. Для получения ультрамарина высших сортов пасту с вакуум-фильтра *14* вновь репульпируют в репульпаторе *18* и проводят мокрый размол пигмента в шаровой мельнице *19*, классифицируют в гидроциклоне *21* и после коагуляции фильтруют на листовом вакуум-фильтре *23*, затем сушат в гребковой вакуум-сушилке *25*.

Свойства. По своей структуре ультрамарин представляет объемную кристаллическую решетку алюмосиликата, построенную из оксидов алюминия и кремния. В междуузлиях этой решетки располагаются ионы натрия и серы. Цвет пигмента зависит от характера связи между натрием и серой. Так, считается, что в зеленом ультрамарине натрий и сера образуют дисульфид Na_2S_2, в синем — тетрасульфид Na_2S_4, а в фиолетовом и красном связи между натрием и серой нет.

Плотность ультрамарина 2200—2700 кг/м^3, укрывистость его невысокая, антикоррозионными свойствами не обладает. Однако этот пигмент имеет очень высокую светостойкость и термостойкость до 500—600 °С. Дисперсионный состав ультрамарина колеблется в широких пределах — от 0,5 до 10 мкм. Однако даже для самых высокодисперсных сортов ультрамарина интенсивность гораздо меньше, чем у лазури. Интенсивность его зависит от химического состава — с увеличением содержания серы цвет становится насыщеннее, следовательно, интенсивность возрастает.

Ультрамарин стоек к действию слабых растворов щелочей, но разлагается с выделением H_2S при действии разбавленных кислот.

Применение. Синий ультрамарин используют для изготовления клеевых, эмульсионных и известковых красок, для получения эмалей и художественных красок. Широко используется ультрамарин как добавка для придания ряду материалов белого цвета («нейтрализации» желтого оттенка), например краскам и эмалям, бумаге, сахару, текстилю и др. Применяется ультрамарин также для окрашивания пластмасс, линолеума и т. п.

Кобальтовые пигменты

Кобальт зеленый по химическому составу представляет собой твердый раствор оксида кобальта в оксиде цинка $CoO \cdot nZnO$, где n составляет 15—50. Цвет пигмента от светло- до темно-зеленого и зависит от содержания оксида цинка — чем выше его содержание, тем светлее пигмент.

Получают кобальт зеленый при прокаливании смеси легкодиссоциирующих солей кобальта (сульфата, карбоната) с цинковыми белилами при 1000—1100 °С. Шихту для прокаливания, как правило, готовят мокрым смешением. Для этого цинковые белила размешивают с небольшим количеством воды, а затем добавляют раствор сульфата кобальта. В процессе смешения образуются основные соли типа $Zn(OH)_2 \cdot CoSO_4$. Пасту, полученную после смешения, сушат, измельчают и прокаливают.

$$Zn(OH)_2 \cdot CoSO_4 \rightarrow ZnO + CoO + SO_3 + H_2O;$$

$$CoO + nZnO \rightarrow CoO \cdot nZnO.$$

Продукт прокаливания измельчают, отмывают, сушат и вновь измельчают.

Кобальт зеленый обладает высокой свето-, атмосферо- и термостойкостью. Интенсивность его небольшая. В кипящей серной и хлороводородной кислотах растворяется, щелочи выщелачивают из пигмента оксид цинка.

Применяется кобальт зеленый для изготовления художественных красок разного типа, а также в производстве керамики, эмалей для термостойких покрытий, для окраски пластмасс и др. Из всех кобальтовых пигментов зеленый кобальт самый дешевый из-за низкого содержания оксида кобальта ($<$10%).

Кобальт синий представляет собой по химическому составу алюминат кобальта $CoO \cdot Al_2O_3$. В состав пигмента для улучшения цвета обычно вводятся небольшие количества фосфата кобальта $Co_3(PO_4)_2$ и кобальта зеленого $CoO \cdot nZnO$. Иногда пигмент выпускается с повышенным содержанием Al_2O_3 для улучшения его лессирующей способности.

Получают кобальт синий термическим (прокалочным) и комбинированным (осадочно-прокалочным) способами.

При термическом способе шихту готовят смешением тонкоизмельченных оксидов и гидроксидов кобальта, алюминия и цинка или расплавлением солей алюминия в собственной кристаллизационной воде с последующим растворением в расплаве всех остальных компонентов смеси. Шихту подвергают прокаливанию при 1200—1300 °С. Продукт прокаливания измельчают, отмывают от водорастворимых примесей, сушат и снова измельчают.

Наиболее высокие пигментные свойства приобретает пигмент при о с а д о ч н о-п р о к а л о ч н о м с п о с о б е получения. Вначале раствор, содержащий сульфат кобальта, алюмокалиевые квасцы, сульфат цинка и двухзамещенный фосфат натрия (или фосфорную кислоту), обрабатывают раствором соды для

получения осадка. При этом протекают следующие реакции:

$$CoSO_4 + Na_2CO_3 \rightarrow CoCO_3 + Na_2SO_4;$$

$$2KAl(SO_4)_2 + 3Na_2CO_3 + 3H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3 + K_2SO_4 + 3Na_2SO_4 + 3CO_2;$$

$$ZnSO_4 + Na_2CO_3 \rightarrow ZnCO_3 + Na_2SO_4;$$

$$3CoSO_4 + 4Na_2HPO_4 + 8H_2O \rightarrow Co_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O + 3Na_2SO_4 + 2NaH_2PO_4.$$

Осадок тщательно отмывают от водорастворимых примесей, сушат и прокаливают при 1150—1200 °С. Образование пигмента протекает по схеме:

$$CoCO_3 + 2Al(OH)_3 \rightarrow CoO \cdot Al_2O_3 + CO_2 + 3nH_2O;$$

$$CoCO_3 + mZnCO_3 \rightarrow CoO \cdot mZnO + (m+1)CO_2;$$

$$Co_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O \rightarrow Co_3(PO_4)_2 + 8H_2O.$$

Полученный пигмент измельчают.

Плотность пигмента 4200—4400 кг/м^3; интенсивность низкая; свето-, термо- и атмосферостойкость очень высокие. Кобальт синий не растворяется в кислотах, стоек к слабым щелочам. При действии кипящей концентрированной серной кислоты разлагается. Пигмент имеет высокую стоимость.

Применяют пигмент для изготовления художественных красок, термостойких эмалей, а также в керамической, стекольной промышленности и др.

Кобальт фиолетовый выпускается промышленностью двух типов: светлый, представляющий собой моногидрат фосфата кобальт-аммония $CoNH_4PO_4 \cdot H_2O$, и темный — безводный фосфат кобальта $Co_3(PO_4)_2$.

Кобальт фиолетовый светлый получают способом осаждения при взаимодействии сульфата кобальта с фосфатом аммония или смесью двухзамещенного фосфата аммония и аммиака:

$$CoSO_4 + (NH_4)_2HPO_4 + NH_4OH \rightarrow CoNH_4PO_4 \cdot H_2O + (NH_4)_2SO_4.$$

Выпавший осадок отмывают от водорастворимых солей, сушат при температуре не выше 40—50 °С и измельчают.

Кобальт фиолетовый темный получают осадочно-прокалочным способом. На первой стадии получают осадок октагидрата фосфата кобальта взаимодействием сульфата кобальта с

фосфатом натрия в водной среде по реакции:

$$3CoSO_4 + 2Na_3PO_4 + 8H_2O \rightarrow Co_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O + 3Na_2SO_4.$$

Полученный осадок отмывают от водорастворимых примесей, сушат и прокаливают при 800—900 °С для удаления кристаллизационной воды.

Продукт прокаливания измельчают, отмывают, сушат и вновь измельчают.

Кобальт фиолетовый светлый обладает лессирующей способностью. Он растворяется в кислотах, разлагается щелочами. Светостойкость его относительно невелика. Особенностью пигмента является то, что он при нагревании уже при 100 °С заметно изменяет свой цвет, что связано с его разложением с выделением аммиака.

Применяется кобальт фиолетовый светлый для производства художественных красок и для изготовления термоиндикаторных красок.

Кобальт фиолетовый темный относится к полулессирующим пигментам. Он нерастворим в воде, растворяется в кислотах и разлагается щелочами, обладает свето-, атмосферо- и термостойкостью.

Применяется пигмент для изготовления художественных красок, а также для окраски пластмасс.

Смешанные зеленые пигменты

В лакокрасочной промышленности находят широкое применение так называемые смешанные зеленые пигменты, которые представляют собой механические смеси желтых и синих пигментов. Из желтых пигментов для получения смесей могут применяться почти все неорганические пигменты, но чаще всего используются свинцовые и цинковые крона. Из синих неорганических пигментов применяется лишь железная лазурь, обладающая исключительно высокой интенсивностью.

Свинцовая зелень представляет собой смесь желтого свинцового крона с лазурью. Цвет зелени зависит от соотношения желтого и синего пигментов в смеси и от цвета использованного крона. Например, чем больше лазури в смеси, тем темнее цвет свинцовой зелени. При применении желтых кронов получают зелени с оливковым оттенком, а при использовании лимонных кронов — с чисто-зеленым оттенком.

Получают свинцовые зелени тремя методами: смешением сухих порошков, смешением водных суспензий или паст пигментов и совместным осаждением.

Свойства свинцовых зеленей сочетают в себе свойства исходных компонентов. Так, светостойкость зеленей на основе кро-

нов, полученных из нитратов свинца, больше, чем у зеленей на основе кронов, полученных из ацетатов свинца. Свинцовые зелени обладают ярким насыщенным цветом, высокой укрывистостью, атмосферостойкостью. Однако они чувствительны к воздействию сернистых газов, в присутствии которых темнеют за счет образования черного сульфида свинца. Разрушаются пигменты и в присутствии даже разбавленных щелочей, так как к ним очень чувствительна лазурь.

Существенным недостатком свинцовой зелени является ее склонность к расслаиванию в красках и в слое покрытия в процессе его отверждения. Это обусловлено значительным различием физических свойств лазури и крона, главным образом плотности. В результате расслаивания покрытие приобретает пятнистый или полосатый вид. Уменьшению расслаивания способствует применение поверхностно-активных веществ, а также использование специальных методов синтеза.

Применяют свинцовые зелени для изготовления красок и эмалей самых различных типов. Кроме того, они используются в полиграфической промышленности, для окраски линолеума и др.

Цинковая зелень. По аналогии со свинцовой цинковой зеленью называют смесь цинкового крона и железной лазури.

Получают цинковую зелень так же, как и свинцовую.

В настоящее время смешанные зеленые пигменты как таковые утратили свое значение. Разработка и внедрение производства цветных лакокрасочных материалов способом однопигментных паст (см. гл. 9) дают возможность получать эмали (краски) любых зеленых оттенков смешением желтых и синих паст на основе различных пигментов (неорганических и органических) желтых и синих цветов.

Прочие зеленые, синие и фиолетовые пигменты

Кроме рассмотренных выше пигментов зеленого, синего и фиолетового цветов известен еще целый ряд пигментов, которые выпускаются промышленностью по разным причинам в ограниченных количествах. Наибольший интерес из них представляют фосфат и титанат хрома, титанат кобальта, церулеум, медянка и марганцовые пигменты.

Контрольные вопросы

1. Какие химические соединения называют пигментами? Каковы их отличительные признаки?
2. Каковы цели и области применения пигментов?
3. Как можно классифицировать неорганические пигменты?
4. Какие химические свойства пигментов Вам известны? Какую роль выполняют примеси в пигментах?

5. Как влияет кристаллическая структура на свойства пигментов?
6. Какое явление называют полиморфизмом? Какое значение оно имеет в технологии пигментов?
7. Что такое изоморфизм? Как это явление проявляется в технологии пигментов?
8. Какие дефекты кристаллической структуры характерны для пигментов? В чем они проявляются?
9. Как влияют на свойства пигментов дисперсность и форма их частиц?
10. Какие методы оценки размеров частиц пигментов и степени их полидисперсности Вы можете назвать?
11. Как определяется удельная поверхность пигментов?
12. Как связан цвет неорганических пигментов с их химическим строением? Дайте характеристику электронных переходов, приводящих к возникновению цвета пигментов.
13. Приведите примеры ахроматических и хроматических неорганических пигментов.
14. Какими показателями характеризуется цвет ахроматических и хроматических пигментов?
15. Какие системы количественного измерения цвета Вам известны?
16. Какие характеристики цвета могут быть определены на цветовом графике МОК?
17. Как с помощью спектра отражения можно определить цветовые характеристики пигментов?
18. Для какой цели может быть использован компаратор цвета?
19. Что такое «полное цветовое различие» и в каких случаях его измеряют?
20. Как оценить белизну пигмента?
21. Что называют укрывистостью пигмента? От чего она зависит? Какими методами определяется?
22. Что такое интенсивность пигмента? Как она определяется?
23. Какие свойства поверхности пигментов Вам известны? Какое они имеют значение в технологии получения лакокрасочных материалов?
24. Как можно регулировать свойства поверхности пигментов?
25. Чем определяются и как можно оценить атмосферную и коррозионную стойкость пигментов?
26. Какие типы химических реакций лежат в основе получения пигментов?
27. Опишите основные процессы кристаллизации пигментов из водных растворов.
28. Какие технологические способы получения пигментов Вам известны?
29. Опишите основные операции технологического процесса получения пигментов способом осаждения.
30. Приведите основные операции технологического процесса получения пигментов термическим способом.
31. Дайте характеристику комбинированного способа получения пигментов.
32. Какие процессы характерны для механического способа получения пигментов?
33. Какие Вам известны выпускные формы пигментов? Дайте их сравнительную характеристику.
34. Назовите известные Вам белые пигменты. Дайте их сравнительную характеристику.
35. Каковы основные свойства диоксида титана? Чем они определяются?
36. В чем сущность получения диоксида титана сульфатным методом? Каковы отходы производства? Как они утилизируются или обезвреживаются?
37. Дайте краткую характеристику хлоридного метода получения диоксида титана. В чем его преимущества и недостатки при сравнении с сульфатным методом?

38. Какими методами получают анатазную и рутильные модификации диоксида титана?

39. Назовите основные свойства цинковых белил. Для какой цели они могут применяться?

40. Какие методы получения цинковых белил используются в промышленности? Дайте им сравнительную оценку.

41. Опишите технологический процесс получения цинковых белил из металлического цинка.

42. Как можно получить цинковые белила из цинксодержащего сырья?

43. Дайте краткую характеристику литопону и области его применения.

44. Какие химические процессы лежат в основе получения литопона? Напишите уравнения реакции.

45. Что собой представляют свинцовые белила? Как они могут применяться? Какой они имеют существенный недостаток?

46. Дайте краткую характеристику технологии получения свинцовых белил. Какие химические процессы лежат в ее основе? Напишите химические реакции.

47. Какие порошки металлов могут использоваться в качестве пигментов? Назовите их основные свойства и области применения.

48. Какие черные пигменты находят применение в лакокрасочных материалах? Дайте их краткую характеристику.

49. Какими соединениями представлена группа желтых, оранжевых и красных пигментов? Дайте им сравнительную оценку.

50. Дайте характеристику группе железооксидных пигментов. Для какой цели они применяются?

51. Опишите процессы получения синтетических желтых железооксидных пигментов. В чем особенности получения разных типов желтых железооксидных пигментов? Какие химические процессы лежат в их основе? Напишите уравнения химических реакций.

52. Какие способы применяют для получения разных типов синтетических красных железооксидных пигментов? Каковы их химические основы?

53. Какие Вам известны группы природных железооксидных пигментов? В чем их особенности? Каковы области применения?

54. Как используются оксиды свинца в лакокрасочной промышленности? Дайте им сравнительную характеристику. Каковы основы их получения?

55. Какими пигментами представлена группа свинцовых кронов? Назовите их состав, свойства, области применения.

56. Опишите технологические процессы получения желтых свинцовых кронов ацетатным и нитратным способами.

57. Напишите химические реакции получения желтых свинцовых кронов различных составов ($PbCrO_4 \cdot nPbSO_4$, где $n=0$; 0,5; 1,0) из средних и основных (одно-, двух- и пятиосновного) ацетатов свинца, из одноосновного нитрата свинца и из нитрат-нитрита свинца.

58. В чем особенность получения оранжевых и красных свинцовых кронов? Напишите реакции их получения.

59. Что собой представляет свинцово-молибдатный крон? Каковы химические основы его получения? В чем особенность процессов его кристаллизации?

60. Дайте характеристику группе цинковых кронов. Как химический состав пигментов отражается на их свойствах? Где применяются цинковые крона?

61. Опишите кратко технологический процесс получения цинковых кронов. Какие химические процессы при этом протекают? Напишите уравнения химических реакций.

62. Какие Вам известны пигменты на основе кадмия? Для какой цели они применяются?

63. Дайте краткое описание технологического процесса получения желтых кадмиевых пигментов. Какие химические реакции протекают при этом?

64. Опишите технологический процесс получения оранжевых и красных кадмиевых пигментов. Какие химические реакции лежат в его основе?

65. Какие химические соединения входят в группу зеленых, синих и фиолетовых пигментов? Дайте им сравнительную характеристику.

66. Какие оксиды хрома применяются в качестве пигментов? Каковы их свойства?

67. Какой способ используется в промышленности для получения оксида хрома? Каковы его химические основы?

68. Чем отличается производство изумрудной зелени от производства оксида хрома? Какие при этом протекают химические процессы?

69. Сравните свойства и области применения двух основных синих неорганических пигментов — железной лазури и ультрамарина.

70. Опишите технологический процесс получения железной лазури. Какие химические процессы протекают при ее синтезе? Напишите уравнения основных реакций.

71. Какие способы получения ультрамарина Вам известны? Сравните их и укажите, какой из них является наиболее прогрессивным и почему.

72. Какие Вам известны пигменты на основе кобальта? Дайте им краткую характеристику.

73. Что собой представляют смешанные зеленые пигменты? На основе каких пигментов их получают? Как они применяются?

ГЛАВА 6

НАПОЛНИТЕЛИ

6.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О НАПОЛНИТЕЛЯХ

Наполнителями называют высокодисперсные неорганические вещества, которые так же, как и пигменты, не растворяются в дисперсионных средах (воде, органических растворителях, олифах, лаках). Обычно они имеют белый цвет, иногда слегка окрашены. Отличительной от пигментов особенностью наполнителей является низкий показатель преломления (1,4—1,75). В связи с этим наполнители не могут давать непрозрачные покрытия в сочетании с органическими пленкообразователями. В этом случае их используют как добавки к пигментам. Иногда эти «добавки» могут составлять до 80% (масс.) от пигментной части материала, например в сочетании с диоксидом титана. Количество наполнителя определяется укрывистостью и интенсивностью пигментов, с которыми они применяются. Чем выше эти показатели пигмента, тем больше можно добавить наполнителя.

Добавление наполнителей преследует две цели: снижение стоимости лакокрасочного материала за счет замены более дорогостоящего пигмента и придание материалу и покрытию на его основе особых свойств.

Наполнители активно влияют на реологические свойства пигментированных лакокрасочных материалов. Они увеличива-

ют вязкость последних (*загустители*), стабильность, способствуют образованию структур (т и к с о т р о п и я) и т. п.

При введении наполнителей повышаются адгезия покрытий, их атмосферостойкость, водостойкость; можно придать покрытию матовость или уменьшить скольжение и др.

Для эффективного использования в сочетании с пигментами наполнители должны иметь высокую дисперсность (даже выше, чем пигменты), высокую белизну, низкую маслоемкость, небольшие плотность и твердость и т. д., а также должны быть дешевы и доступны.

В водных красках наполнители используются как белые пигменты. Это возможно, так как при испарении воды пространство между частичками пигмента в покрытии заполняется воздухом, показатель преломления которого равен единице. В результате образуется кроющее (непрозрачное) покрытие.

Наполнители могут быть природного происхождения и синтетическими. Классифицируют их обычно по химическому составу на оксиды, гидроксиды и соли (карбонаты, сульфаты, силикаты).

Ниже приводится описание основных, наиболее широко используемых наполнителей.

6.2. ОСНОВНЫЕ ТИПЫ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

6.2.1. Оксиды

Эта группа наполнителей представлена кремнеземами, важнейшими из которых являются диатомовый кремнезем, кварц и аэросил.

Диатомовый кремнезем (диатомит, кизельгур, инфузорная земля) представляет собой природный диоксид кремния, сильно насыщенный водой. После прокаливания при 850 °С получают продукт, содержащий 90—95% SiO_2 с примесями Fe_2O_3, Al_2O_3, CaO, MgO и др. Диатомовый кремнезем применяют при получении порозаполнителей для деревянных поверхностей, в абразивостойких, эмульсионных и огнестойких красках. Он находит также применение для получения матовых покрытий.

Кварц содержит более 99% SiO_2 и небольшие примеси Fe_2O_3 и Al_2O_3. Применяется ограниченно в покрытиях с повышенной износостойкостью.

Аэросил — синтетический кремнезем, представляющий собой почти чистый SiO_2 [99,4—99,8% (масс.)]. Получают аэросил гидролизом паров тетрахлорида кремния в пламени водорода при 1100—1400 °С. Этот наполнитель характеризуется исключительно высокой степенью дисперсности. Размер частиц его 0,15—0,02 мкм; удельная поверхность очень большая — 175—

380 м²/г. Аэросил очень широко применяется в качестве матирующей добавки и для придания краскам тиксотропных свойств.

6.2.2. Карбонаты

К этой группе наполнителей относятся: карбонат кальция — кальцит, мел природный и осажденный; карбонат кальция и магния — доломит; карбонат магния — магнезит; карбонат бария — *витерит*. Все карбонаты проявляют химическую активность к карбоксилсодержащим пленкообразующим веществам. Это приводит к повышению защитных свойств лакокрасочных покрытий, т. е. к повышению водостойкости, коррозионной стойкости, твердости и т. п. Однако химическая активность карбонатов приводит к уменьшению стабильности красок и эмалей при хранении, повышению их вязкости и загустеванию. Среди карбонатов наиболее широкое применение находит карбонат кальция.

Карбонат кальция используется как природного происхождения (мел, известняк, мрамор), так и синтетический. Наполнитель с микрокристаллическим строением называют *мелом*, а с крупнокристаллическим — *кальцитом*. Последний получают измельчением мрамора. Природные продукты содержат 95,5—99,0% (масс.) $CaCO_3$ и в качестве примесей — карбонат магния, оксиды железа и алюминия, а также соединения кремния. Синтетический карбонат кальция — осажденный мел — содержит очень небольшое количество указанных примесей, однако в нем присутствуют водорастворимые примеси.

Получают природные наполнители этого типа измельчением известняка или мрамора с последующей сепарацией. Мел можно подвергать отмучиванию в гидроотстойниках. Осажденный мел получают как побочный продукт других химических производств или из известняка. Последний при этом дробят, обжигают, а полученную известь гасят водой и пропускают диоксид углерода или добавляют карбонат натрия. Осажденный мел отмывают от водорастворимых примесей, сушат и измельчают. Полученный таким методом мел часто подвергают поверхностному модифицированию мылами и жирными кислотами. Природные продукты подвергаются модификации в процессе сверхтонкого измельчения. Модифицированные карбонаты кальция хорошо совмещаются при диспергировании с синтетическими пленкообразующими веществами.

Природные и синтетические карбонаты кальция сильно различаются по степени дисперсности: для первых размер частиц колеблется в пределах 1—50 мкм, для вторых — в пределах 0,05—0,35 мкм. Это обусловливает различную маслоемкость, которая намного больше для синтетического продукта.

Карбонат кальция очень широко применяют в лакокрасочной, полиграфической, резиновой, бумажной, парфюмерной и других отраслях промышленности. Кальцит используют для получения светлых атмосферостойких покрытий. Мел используется в антикоррозионных грунтовках, для изготовления специальных эмалей «муар» и др. Осажденный мел применяется для улучшения реологических характеристик красок, наносимых на вертикальные поверхности (предотвращает стекание красок). Мел очень широко используется как белый пигмент в водных строительных красках.

6.2.3. Сульфаты

К сульфатным наполнителям относятся природные и синтетические сульфаты бария и кальция: природный барит, осажденный бланфикс, природный гипс, осажденный сульфат кальция.

Наибольшее распространение в качестве наполнителя в лакокрасочной промышленности получил сульфат бария.

Барит (природный сульфат бария) представляет собой тонкоизмельченный минерал — тяжелый шпат. Цвет его белый и сероватый. Он содержит 80—95% $BaSO_4$, примеси SiO_2, $CaCO_3$, CaF_2 и FeS_2.

Получают барит из тяжелого шпата измельчением. Для устранения цветового оттенка барита, вызванного примесями оксидов железа и др., его подвергают дополнительной обработке — «отбелке», которая проводится двумя способами. Первый способ состоит в обработке барита минеральными кислотами (серной, хлороводородной, азотной, фосфорной) при 60 °С с целью растворения указанных примесей. После такой обработки барит отмывают водой, подвергают мокрому помолу с классификацией, сушат и измельчают. Второй способ «отбелки» состоит в нагревании барита до 600—700 °С. При этом за счет различия в коэффициентах термического расширения основного вещества и примесей происходит растрескивание. Образующиеся при растрескивании куски фракционируют и подвергают операциям, как и по первому способу.

Применяют барит в качестве наполнителя в масляных красках, грунтовках, шпатлевках и др. Благодаря химической инертности барит применяют для получения химически стойких покрытий.

Бланфикс (синтетический сульфат бария) отличается от природного большей чистотой, высокой дисперсностью, белизной (самая высокая белизна среди всех наполнителей). Так же, как и природный продукт, бланфикс химически инертен.

Получают бланфикс способом осаждения при взаимодействии растворов хлорида (сульфида) бария и сульфата натрия или восстановлением барита углем с последующим растворе-

нием сульфида бария в хлороводородной кислоте и осаждением раствором сульфата натрия. И в том, и в другом случае осадок отмывают от водорастворимых примесей, сушат и измельчают.

Бланфикс находит применение для изготовления различных красок, в том числе и типографских. Бланфикс дороже барита, поэтому используется менее широко.

6.2.4. Силикаты

Силикаты являются самой обширной группой наполнителей. К ним относятся силикаты магния (тальк, асбест), алюминия (каолин, осажденный силикат алюминия), алюминия-калия (слюда), алюминия-натрия-калия-магния (бентонит, прокаленные глины), кальция (волластонит), алюминия-кальция-натрия (лабродорит) и др. Наиболее широкое применение в лакокрасочной промышленности находят тальк, слюда и каолин.

Тальк представляет собой мягкий, жирный на ощупь порошок белого цвета. По химическому составу он соответствует силикату магния $4SiO_2 \cdot 3MgO \cdot H_2O$. В качестве примесей содержит оксиды кальция, алюминия и железа. Различают большое число видов талька. Обычно он слегка окрашен или имеет сероватый цвет. Форма частиц может быть волокнистой и игольчатой.

Получают тальк измельчением горной породы талькита или концентрата горной породы талькомагнезита с последующей классификацией. Микротальк (микронизированный тальк) получают дополнительным измельчением на струйных мельницах.

Тальк химически инертен. Он широко используется в лакокрасочной промышленности, а также в бумажной, резиновой, парфюмерной, косметической, фармацевтической и других отраслях промышленности. Хорошо смачивается и легко диспергируется в различных пленкообразующих веществах. Он придает структурную вязкость краскам, повышает атмосферостойкость покрытий, а также их устойчивость к истиранию и царапанию.

Слюда — это алюмосиликат калия состава $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$. Цвет — белый или слегка окрашенный оксидами железа. Особенностью слюды является то, что частицы ее имеют пластинчатое строение, которое сохраняется даже при очень сильном измельчении.

Получают слюду из минерала мусковита сухим и мокрым измельчением. Слюду можно получить и синтетически плавлением в электропечах при 1370 °С смеси оксидов магния, алюминия, диоксида кремния, силикофторида калия и разновид-

ности полевого шпата — ортоклаза. Синтетическая слюда имеет бо́льшую термостойкость, чем природная.

Применяется слюда для улучшения атмосферостойкости, адгезии и эластичности покрытий, для уменьшения склонности красок к образованию плотных осадков при хранении. Очень широко используется слюда в водоэмульсионных красках. Вводят ее и в электроизоляционные покрытия. Микронизированная слюда применяется в матовых покрытиях. Кроме лакокрасочной промышленности слюда находит применение и в других отраслях промышленности: электротехнической, резиновой, в производстве пластмасс и т. д.

Каолин — гидратированный силикат алюминия $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$. Примесями являются оксиды железа, кальция, калия, титана и др. Цвет каолина — белый, форма частиц — пластинчатая. Особенностью каолина является его дифильность, т. е. способность хорошо смачиваться как водой, так и органическими неполярными жидкостями.

Получают каолин из минерала каолинита многостадийным измельчением, обогащением и классификацией.

Каолин широко используется при изготовлении масляных и водоэмульсионных красок. Применяется он в шпатлевках и порозаполнителях. Прокаленный каолин ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) используется для антикоррозионных матовых и полуматовых покрытий. Применяют каолин также в бумажной, резиновой, парфюмерной промышленности, в производстве фарфора и фаянса, как сырье для производства шамотных изделий и в других отраслях народного хозяйства.

Контрольные вопросы

1. Какие соединения называют наполнителями? Чем они отличаются от пигментов?
2. Для какой цели применяют наполнители? Как они влияют на свойства лакокрасочных материалов и покрытий?
3. Назовите основные группы химических соединений, которыми представлены наполнители.
4. Дайте характеристику наполнителей, представляющих собой диоксиды кремнии. Каковы области их применения?
5. Какие карбонаты наиболее широко применяются в качестве наполнителей? Дайте им характеристику.
6. Перечислите наполнители, входящие в группу сульфатов. Какие из них наиболее широко применяются и с какой целью?
7. Дайте сравнительную характеристику наполнителей, представляющих собой силикаты.

ГЛАВА 7

ОРГАНИЧЕСКИЕ ПИГМЕНТЫ

7.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ОБ ОРГАНИЧЕСКИХ ПИГМЕНТАХ

Органические пигменты представляют собой особую группу соединений, применяемых в лакокрасочной промышленности не столь широко, как рассмотренные ранее неорганические пигменты, поскольку уступают неорганическим по ряду технических свойств. Например, они характеризуются невысокими коррозионной стойкостью, атмосферо- и светостойкостью; имеют низкую укрывистость и обладают чувствительностью к действию химических реагентов. Однако эти пигменты имеют исключительно яркий, насыщенный цвет и обладают очень высокой интенсивностью. Цвет органических пигментов может быть самым различным — от зеленовато-желтого до черного, причем очень большое число пигментов имеет красный, зеленый и синий цвет. Последнее обстоятельство позволяет значительно расширить цветовую гамму пигментированных лакокрасочных материалов, поскольку среди неорганических пигментов мало доступных и дешевых пигментов именно этих цветовых оттенков.

Органические пигменты в химическом отношении практически не отличаются от органических красителей.

Органическими красителями называют соединения, обладающие способностью интенсивно поглощать и преобразовывать энергию электромагнитных излучений (световую энергию) в видимой и ближних ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра. В зависимости от характера преобразования поглощаемой энергии эти соединения обладают цветом (окраской), люминесценцией или способностью воздействовать на фотохимические процессы. В первом случае они применяются для окрашивания различных материалов (красители в узком значении этого слова), во втором — для придания им люминесцентных свойств (органические люминофоры и оптические или флуоресцентные отбеливатели), в третьем — для повышения или понижения светочувствительности фотоматериалов (оптические сенсибилизаторы и десенсибилизаторы).

Красители избирательно растворяются в воде или органических жидкостях различного типа. Нерастворимые красители называются *пигментами*. Растворимому красителю могут быть сообщены свойства пигмента путем перевода в нерастворимое производное (за счет образования соли или комплексных соединений с металлами). Такие нерастворимые производные органических красителей называют *пигментными лаками*.

Цвет органических пигментов является одним из основных их свойств. Так же, как для неорганических пигментов, появление окраски связано с электронным строением органического соединения, точнее, с характером взаимодействия такого соединения с электромагнитным излучением (светом). Современная электронная теория цветности основана на способности органических соединений избирательно поглощать свет, что

определяется особым электронным состоянием их молекул, которое возникает при наличии достаточно длинной цепи сопряженных двойных связей и присоединенных к ней электронодонорных и электроноакцепторных заместителей.

Поскольку органические пигменты (в отличие от красителей) применяются в виде высокодисперсных порошков, на их цвет оказывают существенное влияние структура, форма и размер первичных частиц. Зависимость цвета от этих свойств та же, что и для неорганических пигментов.

Органические пигменты используются в производстве полиграфических красок, пластических масс, кож, синтетических волокон, резины, бумаги и др. В лакокрасочной промышленности они могут применяться в масляных водоэмульсионных, клеевых красках и синтетических эмалях.

В ряде случаев органические пигменты вытесняют неорганические. Например, красные органические пигменты и лаки широко применяются вместо красных железооксидных пигментов, отличающихся низкой яркостью и насыщенностью; желтые органические пигменты заменяют токсичные желтые свинцовые крона; голубые фталоцианиновые пигменты вводят в смешанные зеленые пигменты вместо нещелочестойкой лазури и т. п. Во многих случаях органические пигменты вводят в качестве добавки к таким же по цвету неорганическим пигментам для повышения яркости и насыщенности.

По химическому строению органические пигменты разделены по признаку общности хромофорных («ответственных за цвет») систем на следующие классы: нитро- и нитрозосоединения, арилметановые, антрахиноновые и азосоединения, фталоцианиновые и полициклические соединения.

Согласно технической классификации органические пигменты делят на две группы: собственно органические пигменты и пигментные лаки. Последние в свою очередь подразделяют на лаки, полученные из кислотных, оснóвных и протравных красителей.

Единой международной номевклатуры органических пигментов нет. За рубежом многим пигментам присвоено торговое (фирменное) наименование. В СССР принята рациональная номенклатура, в основу которой положена техническая классификация. В названиях пигментов и лаков находят отражение цвет, а также некоторые технические показатели, например: Пигмент желтый светопрочный. Химический состав пигментов иногда также находит отражение в названии: Пигмент ярко-оранжевый антрахиноновый или Пигмент голубой фталоцианиновый. В наименовании пигментов обычно имеется буквенное обозначение оттенка (Ж — желтоватый; З — зеленоватый; К — красноватый, С — синеватый и т. д.). Усиление оттенка обозначается цифрой (2К, 4Ж, 2С и т. д.). В наименованиях лаков после обозначения оттенка ставят букву, указывающую, какой металл использован (Б — барий, К — кальций и т. д.), например: Лак красный ЖБ (желтоватый барий), Лак рубиновый СК (синеватый, кальций).

Ниже будут рассмотрены наиболее широко распространенные в лакокрасочной промышленности органические пигменты и пигментные лаки.

7.2. ОСНОВНЫЕ ТИПЫ ОРГАНИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ

7.2.1. Азопигменты

К азопигментам относится большинство используемых в лакокрасочной промышленности органических пигментов. Все они обладают большой яркостью и насыщенностью цвета — от зеленовато-желтого до фиолетового. Однако наибольшее значение имеют пигменты желтых, оранжевых и красных цветов. Хромофорная система азопигментов характеризуется наличием цепочки сопряженных двойных связей, в которую входит обычно одна азогруппа —N=N—. Цвет пигмента зависит от природы связанных этой группой остатков, а также от числа и положения электронодонорных и электроноакцепторных заместителей. Простейшая сопряженная система состоит из азогруппы, связывающей бензольное ядро с остатком арилида β-кетокислоты:

$$C_6H_5-N=N-\underset{|}{C}=\underset{|}{C}-OH$$

Пигменты, содержащие такую сопряженную систему, окрашены в желтый цвет, так как поглощение приходится на коротковолновую область видимого спектра. Важнейшим представителем этих пигментов является Пигмент желтый светопрочный:

Получают его сочетанием диазотированного 3-нитро-4-аминотолуола с анилидом ацетоуксусной кислоты. Он имеет насыщенный желтый цвет. Отличается исключительно высокой светостойкостью. Находит применение в лакокрасочной промышленности, полиграфии, производстве цветных карандашей и других отраслях.

В том случае, когда азогруппа связывает бензольное ядро с нафталиновым, возникает более сложная система сопряженных двойных связей, что приводит к сдвигу поглощения в длинноволновую область спектра, а пигмент приобретает оранжевые и красные цвета. Например, Пигмент алый, получаемый сочетанием диазотированного 3-нитро-4-аминотолуола с β-нафтолом, имеет строение:

Цвет пигмента ярко-красный. Он щелоче- и кислотостоек, обладает хорошей атмосферостойкостью. Часто выпускается с наполнителем — смесью $BaSO_4$ и $Al(OH)_3$, которые вводятся на стадии сочетания. Пигмент алый широко применяется для внутренних и наружных покрытий, в полиграфии, для производства карандашей и т. п.

В том случае, когда азогруппа соединяет два нафталиновых ядра, образуется сложная система сопряженных связей, приводящая к получению пигментов очень темных красных цветов. К ним относится Пигмент бордо, имеющий строение.

К группе азопигментов относится также большое число других соединений.

7.2.2. Фталоцианиновые пигменты

Фталоцианиновые пигменты относятся к классу макрогетероциклических соединений, хромофорная система которых характеризуется наличием замкнутой сопряженной цепочки, состоящей из ароматических или гетероароматических остатков, связанных друг с другом гетероатомами. В молекулах фталоцианиновых пигментов хромофорная система состоит из четырех остатков пиррола, которые вместе со связывающими их четырьмя атомами азота образуют шестнадцатичленный гетероцикл («макроцикл») — тетразопорфиновое кольцо из чередующихся атомов углерода и азота.

Атомы азота пиррольных остатков («внутренние атомы») участвуют в комплексообразовании с металлами. Примером может служить фталоцианин меди, или Пигмент голубой фталоцианиновый:

Пигмент нерастворим в воде, маслах, спиртах и большинстве других органических растворителях. Особенностью является исключительная свето- и термостойкость (до 500 °С), а также кислото- и щелочестойкость. При хлорировании фталоцианин меди приобретает зеленую окраску.

7.2.3. Антрахиноновые пигменты

Хромофорная система этих пигментов характеризуется наличием шестичленного гетероцикла с двумя атомами азота — N,N′-дигидропиразинового кольца, конденсированного с двумя антрахиноновыми ядрами. Важнейшим представителем этой группы является Пигмент синий антрахиноновый:

Получают этот пигмент щелочным плавлением β-аминоантрахинона в присутствии нитрата натрия и безводного ацетата натрия. По прочностным характеристикам пигмент близок к фталоцианину меди. Широко применяется в лакокрасочной, полиграфической промышленности и др.

7.2.4. Пигментные лаки

Для получения пигментных лаков используют три группы красителей: кислотные, оснóвные и протравные.

Кислотные красители представляют собой растворимые в воде соли органических кислот, главным образом сульфокислот, реже — карбоновых кислот, иногда — фенолов. В водных растворах такие красители диссоциируют с образованием цветных анионов. Компенсирующим катионом большей частью является катион натрия, реже — аммония. Пигментные лаки из кислотных красителей получают переводом их в нерастворимые соли бария, кальция, свинца, марганца и др. Наибольший интерес для лакокрасочной промышленности представляют соли азокрасителей. Цветовая гамма их — от оранжевого до красно-фиолетового. Пигментные лаки из азокрасителей (*азолаки*) характеризуются низкими свето- и химической стойкостью. Лучшими свойствами обладают лаки на основе

марганца. В качестве примера можно назвать следующие азолаки:

Лак красный 2 СМ

Лак бордо СМ

Оснóвные красители представляют собой растворимые в воде соли органических оснований. В водных растворах они диссоциируют с образованием цветных катионов. Компенсирующими анионами обычно являются хлорид-, бисульфат- и оксалат-анионы. Пигментные лаки из оснóвных красителей получают, заменяя анион более сложным, вследствие чего краситель становится нерастворимым в воде. Можно также хемосорбировать краситель различными адсорбентами. Наибольший интерес представляет осаждение оснóвных красителей, относящихся к классу арилметановых, гетерополикислотами, которые получают на основе пирофосфорной кислоты H_7PO_6 заменой части или всех атомов кислорода на остатки других кислот, например вольфрамовой, молибденовой и др. Для получения лаков обычно используют смешанные гетерополикислоты, например фосфорно-вольфрамомолибденовую состава $H_7[P(W_2O_7)_4(Mo_2O_7)_2]$. Цветовая гамма таких красителей: зеленые, синие, фиолетовые.

Лаки (*фанали*) отличаются исключительно высокой светостойкостью, яркостью и насыщенностью цвета. Они применяются в полиграфии, в производстве художественных красок, цветных карандашей, для росписи по стеклу и т. п. В качестве примера можно привести Лак основный голубой 3:

$H_3[P(W_2O_7)_4(Mo_2O_7)_2]^{4-}$

Протравными красителями называют растворимые в воде красители, содержащие заместители, обусловливающие

способность их к комплексообразованию с металлами. Именно на этой способности и основано получение пигментных лаков из протравных красителей. Наибольшее практическое значение имеют так называемые *краплаки* на основе оксиантрахинонового красителя ализарина. При комплексообразовании ализарина с такими металлами, как Al, Ca, Sn, Ni, Co, Mn, Fe, получают лаки красного, розового и коричневого цветов. Они имеют хорошую свето- и химическую стойкость. Применяются краплаки для изготовления художественных красок, в полиграфии, а также в производстве масляных красок и нитроэмалей. В качестве примера краплака можно назвать алюминиево-кальциевый лак ализарина, имеющий ярко-красный цвет с красивым синеватым оттенком.

Контрольные вопросы

1. Какие соединения называют органическими пигментами? Чем они отличаются от органических красителей? Что такое пигментные лаки?
2. Каково различие в свойствах и областях применения между органическими и неорганическими пигментами?
3. Дайте общую характеристику азопигментам. Назовите представителей азопигментов и напишите их формулы.
4. Напишите формулу Пигмента голубого фталоцианинового. Какими он обладает свойствами, как получается и для чего применяется?
5. Дайте сравнительную характеристику синих неорганических и органических пигментов.
6. Приведите примеры и напишите формулы пигментных лаков из кислотных красителей. Каковы их основные свойства и области применения?
7. Какими способами можно получить пигментные лаки из основных красителей? Приведите примеры таких лаков и напишите их формулы.
8. Какие Вы знаете пигментные лаки из протравных красителей? Напишите их формулы. Какими свойствами они обладают и где применяются?

ГЛАВА 8

ПИГМЕНТЫ ЦЕЛЕВОГО НАЗНАЧЕНИЯ

К пигментам целевого назначения обычно относят пигменты для термоиндикаторных красок, светящихся и необрастающих составов. Эти пигменты не выполняют антикоррозионных и декоративных функций в покрытиях. Собственные пигментные свойства их могут быть весьма плохими. Однако они обладают особыми специфическими свойствами, которые и определяют области их применения.

Для изготовления художественных красок также используются особые пигменты. Обычно это термо-, свето- и атмосферо-

стойкие пигменты с определенными цветовыми характеристиками.

В последнее время к пигментам целевого назначения относят и пигменты для антикоррозионных грунтовок, т. е. пигменты, обладающие антикоррозионными свойствами. Оптические и декоративные свойства их могут быть невысокими.

8.1. ПИГМЕНТЫ ДЛЯ ТЕРМОИНДИКАТОРНЫХ КРАСОК

Термоиндикаторными называют краски, меняющие свой цвет при воздействии определенных температур. Использование таких красок дает возможность производить замер температур в тех случаях, когда применение обычных средств термометрии затруднено или исключено, например на вращающихся объектах, на изделиях с большими поверхностями во многих точках, на изделиях, находящихся под высоким напряжением, и т. д.

Термоиндикаторные краски применяются в тех случаях, когда необходимо быстро определить температуру с точностью не более ±5—10 °С. Краски наносят на поверхность тонким слоем. При критической температуре (температуре перехода) краска резко меняет свой цвет. Это изменение цвета связано с изменением химического состава или физических свойств термочувствительных компонентов краски — пигментов.

Основными термочувствительными соединениями (пигментами), используемыми в термоиндикаторных красках, являются:

1) соединения, обладающие способностью при определенной температуре переходить из одной кристаллической модификации в другую с резким изменением цвета. К ним относятся двойные соли Hg и Ag, Cu и Hg иодистоводородной кислоты;

2) соединения, меняющие цвет за счет потери кристаллизационной воды. К ним относятся комплексные соединения гексаметилентетрамина или пиридина с солями Co или Ni и др.;

3) соединения, меняющие цвет за счет разложения с выделением газообразных продуктов (CO_2, NH_3, H_2O и др.) или за счет полного разложения. К таким соединениям относятся $CdCO_3$, $CoNH_4PO_4$, эозин и др.;

4) смесь соединений, способных при определенной температуре образовывать новые вещества, отличающиеся по цвету от первоначальных. Так, смесь MnO_2, $Ba(OH)_2$ и $BaNO_3$ образует марганцевый зеленый пигмент.

К термоиндикаторным пигментам предъявляются особые требования. Так, изменение цвета должно быть резким и происходить в узком температурном интервале с достаточной скоростью.

Кроме термочувствительных соединений в состав красок входят также обычные пигменты и наполнители, причем первые, естественно, должны быть белыми.

Промышленностью выпускаются термоиндикаторные краски в виде наборов, рассчитанных на определенный интервал температур.

8.2. ПИГМЕНТЫ ДЛЯ СВЕТЯЩИХСЯ СОСТАВОВ

Светящимися называют составы на основе веществ, обладающих способностью излучать в темноте свет без заметного выделения тепла. Такое свечение называют *люминесценцией*. Она может появляться только во время возбуждения (флуоресценции) или продолжаться некоторое время и после прекращения возбуждения (фосфоресценция). И в том, и в другом случае вещество выделяет световую энергию за счет ранее поглощенной им световой энергии или энергии другого вида.

В качестве светосоставов применяют сернистые соединения металлов второй группы (Ca, Ba, Sr, Zn, Cd). В абсолютно чистом виде эти вещества свет не излучают. Для того чтобы они приобрели способность светиться, к ним добавляют очень малое количество металла-активатора (Bi, Cu, Mn, Ag). Количество металла-активатора колеблется от 0,05% (для меди) до 0,2% (для марганца). Металл-активатор внедряется при прокаливании в кристаллическую решетку основы и располагается в междуузлиях. При облучении такого состава светом атомы металла-активатора ведут себя как «электронные ловушки», поглощая световые фотоны и переходя в возбужденное состояние. Последующий возврат в основное состояние сопровождается излучением световой энергии. Светосоставы описанного типа обладают определенной продолжительностью свечения после прекращения возбуждения. Такие светосоставы называются светосоставами временного действия.

Светосоставы, обладающие способностью светиться без предварительного возбуждения практически незатухающим свечением, называют светосоставами постоянного действия. Свечение их основано на явлении *сцинтилляции*, т. е. свечение происходит под действием α-частиц при радиоактивном распаде. В качестве радиоактивных веществ обычно применяют смесь радиотория и мезотория, в качестве основы, в которую их вводят, — сульфид цинка.

Особым случаем флуоресценции является флуоресценция пигментов под действием дневного света. Такие пигменты вводятся в дневные флуоресцентные краски, обладающие исключительно ярким цветом. Они способны не только отражать часть падающего света, но и превращать поглощенную часть в видимое излучение. В качестве дневных флуоресцентных пигментов применяют органические соединения, обладающие способностью превращать ультрафиолетовое и коротковолновое излучение в длинноволновое.

Светящиеся составы всех типов применяются главным образом для сигнальных целей в различных отраслях промышленности.

8.3. ПИГМЕНТЫ ДЛЯ НЕОБРАСТАЮЩИХ СОСТАВОВ

Необрастающие составы служат для защиты подводных частей судов, плавучих доков и портовых сооружений от обрастания морской флорой и фауной. Обрастание подводных частей судов

наносит большой ущерб судоходству, так как приводит к уменьшению скорости корабля, сильному увеличению расхода топлива и вызывает необходимость частой постановки судна в док для его очистки.

Обрастание поверхностей, окрашенных красками, содержащими противообрастающие составы, начинается значительно позднее и протекает не так интенсивно, как обрастание неокрашенных поверхностей. Действие противообрастающих составов обусловлено наличием в них токсичных веществ, которые вызывают гибель растительных и животных микроорганизмов. Наиболее действенными ядами являются соединения ртути, меди, олова, галогенированные ароматические соединения. Например, медь убивает простейшие водоросли уже при концентрации $1 \cdot 10^{-4}$ г/л, а ртуть оказывает такое же действие при концентрации $1 \cdot 10^{-6}$ г/л.

Пигменты, содержащие ртуть и медь, должны обладать способностью переходить в ионное состояние. Чаще всего применяют оксиды ртути, меди и роданид меди. Эти соединения вступают во взаимодействие с хлоридом натрия, содержащимся в морской воде, и образуют двойные соли типа $2NaCl \cdot HgCl_2$, $6NaCl \cdot 3HgCl_2 \cdot CuCl_2$. Эти соли растворяются в воде с образованием свободных ионов ртути и меди.

В настоящее время в необрастающие составы кроме указанных соединений вводят соединения мышьяка, цинка и других металлов, а также органические соединения (например, оловоорганические).

8.4. ПИГМЕНТЫ ДЛЯ АНТИКОРРОЗИОННЫХ ГРУНТОВОК

Грунтовками называют пигментированные лакокрасочные материалы, которые наносят первым слоем на предварительно подготовленную поверхность металла. Именно этот слой (грунт) несет основную ответственность за антикоррозионную защиту. Пигменты, входящие в такие грунтовки, должны активно влиять на коррозионные процессы, протекающие на границе металл — пленка.

К антикоррозионным относят несколько типов пигментов, механизм защитного действия которых различен. Ниже приводится их краткая характеристика.

Хроматные пигменты. К ним относятся хроматы кальция, калия-бария, цинка, стронция и бария, а также силикохромат свинца. Особенностью перечисленных соединений является их частичная растворимость в воде (от 0,003 г/л для силикохромата свинца до 14,7 г/л для хромата кальция). В результате образуются хромат-ионы CrO_4^{2-}, диффундирующие к поверхности металла и расширяющие область пассивного состояния стали за счет повышения электродного потенциала и pH.

Фосфатные пигменты. К ним относятся фосфаты хрома, цинка, марганца, железа и алюминия. В настоящее время они получают все большее применение. Механизм их противокоррозионного действия включает диссоциацию под действием воды, проникшей в покрытие, и образование комплексной кислоты. Эта кислота или ее комплексы с пленкообразователем реагируют с ионами железа защищаемой поверхности и образуют стабильный, прочно удерживаемый комплексный ингибитор коррозии.

Пигменты осно́вного характера. К таким пигментам относятся свинцовые и цинковые белила, плюмбат кальция, карбонатные наполнители и некоторые другие. Все эти соединения имеют щелочную водную вытяжку, что расширяет область пассивного состояния железа.

Порошки металлов. Для антикоррозионных грунтовок часто используют цинковую пыль и свинцовый порошок. Цинк и свинец имеют электрохимический потенциал ниже, чем потенциал железа, поэтому в паре с ним выполняют роль анода и растворяются в процессе эксплуатации покрытия. Такая защита называется *протекторной*. Кроме того, в присутствии цинка и свинца идет и пассивация стали за счет подщелачивания. Свинцовый порошок также обладает большой активностью по отношению ко многим коррозионным агентам, например к кислороду, сульфат-ионам, хлорид-ионам и др. С ними он образует прочные нерастворимые соединения, что обусловливает повышение защитных свойств покрытий.

8.5. ПИГМЕНТЫ ДЛЯ ХУДОЖЕСТВЕННЫХ КРАСОК

Одним из основных свойств художественных красок, отличающих их от обычных, является их долговечность в произведениях живописи в течение длительных сроков, исчисляемых многими десятилетиями и даже столетиями. Некоторые требования, предъявляемые к таким краскам, носят специфический характер, зависящий от того, к какому виду техники живописи они относятся. Основными видами художественных материалов, выпускаемых промышленностью в настоящее время, являются: сухие пигменты, гуашь, акварель, темпера и масляные краски. Ниже приведена краткая характеристика этих материалов.

Сухие пигменты. К ним предъявляются следующие требования. Цвет должен соответствовать эталону (в масляной накраске визуально). Содержание влаги не должно превышать 5% (масс.). Дисперсность должна быть высокой: на сите с 10 000 отверстий/см² остаток не должен превышать 0,5% (масс.). Содержание водорастворимых солей колеблется от 0,2 до 1,0% (масс.), при этом реакция водной вытяжки должна быть нейтральной или слабощелочной. Светостойкость пигмента определяется химическим со-

ставом и структурой пигмента. Они могут быть светостойкими (обозначаются **) и среднесветостойкими (обозначаются *).

Выпускаются пигменты природные и синтетические. Природные в основном представлены железооксидными пигментами, такими как охры, сиены, марсы, умбра и др. Из синтетических пигментов наиболее широко известны цинковые белила, стронциановая желтая (стронциевый крон), кадмий желтый, оранжевый и красный, оксид хрома, изумрудная зелень, пигменты на основе кобальта, ультрамарин и др., а также различные черни (виноградная, персиковая, кость жженая). Кроме неорганических пигментов находят применение и органические, в основном пигментные лаки (оснóвные и протравные).

Масляные краски делятся на собственно художественные и на краски для эскизных и декоративно-изобразительных работ. Первые отличаются более высокими показателями по сравнению со вторыми. Для их изготовления используются пигменты с наилучшими показателями.

Темпера. Этот вид красок готовится на основе водомасляной (яичной, казеиновой или синтетической) эмульсии. Для них могут быть использованы любые перечисленные выше пигменты.

Акварель — клеевая краска, применяемая для художественной и проектно-архитектурной живописи, графических работ и т. п. Отличительными особенностями акварели являются ее прозрачность, чистота и яркость тона. Для изготовления акварели используются лессировочные или полулессировочные пигменты чистых и ярких тонов.

Гуашь, как и акварель, является клеевой краской, но имеет хорошую укрывистость. Гуашь применяется для художественных и плакатных работ.

Контрольные вопросы

1. Какие группы пигментов целевого назначения Вы знаете?
2. Дайте краткую характеристику пигментов, предназначенных для термоиндикаторных и художественных красок, светящихся и необрастающих составов.
3. Какие пигменты могут использоваться в антикоррозионных грунтовках? Кратко опишите механизм их противокоррозионного действия.

ГЛАВА 9

ОХРАНА ТРУДА, ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ И ЗАЩИТА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ПИГМЕНТОВ

В процессе производства пигментов и наполнителей необходимо соблюдать определенные меры предосторожности для защиты рабочего персонала и предотвращения загрязнения окружающей среды.

Все пигменты и наполнители представляют определенную опасность для здоровья людей, так как склонны к сильному пылению из-за высокой степени дисперсности. С наибольшим пылеобразованием сопряжены операции термической обработки, сушки, измельчения, транспортирования и упаковки. Используемое для этих операций оборудование должно иметь местную вентиляцию для отсоса и улавливания пыли из рабочей зоны.

Кроме того, в производственном помещении должна быть предусмотрена общая приточно-вытяжная вентиляция.

Для снижения пылеобразования весьма эффективен флянинг-процесс, позволяющий исключить такие операции, как сушка и измельчение.

Особую опасность представляет пыль токсичных пигментов. Наибольшей токсичностью обладают свинецсодержащие пигменты (свинцовые белила, свинцовый сурик, свинцовые крона и др.), хроматы всех металлов, оксиды хрома, кадмиевые и ртутные пигменты. Так, предельно допустимая концентрация свинцовых пигментов в воздухе составляет 0,01, а кадмиевых — 0,2 мг/м^3.

Для предотвращения отравлений токсичными пигментами требуется тщательное соблюдение личной гигиены и обязательное использование средств индивидуальной защиты.

Пыль некоторых пигментов (железная лазурь, технический углерод) может образовать взрывоопасные смеси с воздухом.

В производстве пигментов в качестве сырья используется большое количество оксидов и солей металлов, многие из которых являются токсичными (Pb, Cd, Cr и т. д.). Работа с ними требует соблюдения тех же правил техники безопасности, что и при работе с токсичными пигментами. Концентрированные кислоты и реже — щелочи, применяемые в производстве пигментов, также представляют опасность, и при работе с ними необходимо соблюдение общепринятых правил техники безопасности.

Отходами производства пигментов являются газовые выбросы, сточные воды, шламы и др. Газовые выбросы могут содержать значительное количество пыли исходного сырья или пигментов. Для предотвращения загрязнения окружающей атмосферы газовые выбросы очищают, пропуская через систему циклонов и фильтров. В отдельных случаях выбросы, содержащие токсичные газы (например, оксиды азота), подвергают специальной очистке от них.

Кислые и щелочные сточные воды нейтрализуют перед сбросом в водоемы. Кроме того, в сточных водах могут содержаться ионы тяжелых металлов, загрязняющие водоемы. Для предотвращения загрязнения сточные воды подвергают очистке путем перевода ионов тяжелых металлов в нерастворимые соединения с последующим фильтрованием. Предельно допустимая концентрация в сточных водах, например, ионов Pb, Cr^{6+} составляет 0,1 мг/м^3.

Для уменьшения общего объема сточных вод и снижения потребления свежей воды необходимо стремиться к максимально возможному использованию сточных вод (после их нейтрализации и очистки) в последующих циклах производств, например для промывки, охлаждения и т. д.

Шламы, как правило, представляют собой непрореагировавшее исходное сырье с примесью различных соединений. В очень редких случаях шламы могут быть использованы в других производствах; обычно их сбрасывают в отвал.

Раздел III

ПИГМЕНТИРОВАННЫЕ ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Основная часть выпускаемой лакокрасочной промышленностью продукции — это пигментированные лакокрасочные материалы. Они широко используются в таких отраслях промышленности, как машиностроение, радиоэлектроника, авиация и судостроение, промышленное и жилищное строительство, космическая техника и производство товаров народного потребления и др. Интенсивное развитие народного хозяйства вызывает необходимость увеличения объема производства пигментированных лакокрасочных материалов с улучшенными качественными показателями. Для решения этой проблемы необходимо знание теории и практики пигментирования лакокрасочных материалов.

Пигментированные лакокрасочные материалы представляют собой сложные многокомпонентные композиционные системы. В их состав входят: олигомеры (полимеры), пигменты и наполнители, растворители и разбавители, а также различные добавки специального назначения (сиккативы, пластификаторы, ПАВ и др.). Свойства пигментированных лакокрасочных материалов и покрытий на их основе определяются главным образом свойствами олигомеров (полимеров) и пигментов, а также характером их физико-химического взаимодействия. Другие компоненты также могут оказывать существенное влияние на реологические свойства материалов, процессы их отверждения (образования покрытия) и эксплуатационные характеристики покрытия.

Пигментированные лакокрасочные материалы принято классифицировать по типу основного олигомера (полимера), входящего в его состав. Например, широко распространены глифталевые (ГФ), пентафталевые (ПФ), эпоксидные (ЭП), полиуретановые (УР), кремнийорганические (КО) и другие материалы.

В зависимости от того, для какого слоя лакокрасочного покрытия предназначены пигментированные материалы, их делят на эмали и краски (в том числе водоэмульсионные и порошковые), грунтовки, шпатлевки и т. п.

Эксплуатационные характеристики покрытий зависят от состава образующих их пигментированных лакокрасочных материалов. Поэтому последние различают и по назначению покрытий. Например, выпускают материалы для атмосферо-, водо-, химически стойких, специальных и других покрытий.

В соответствии с ГОСТ 9825—73 каждой марке пигментированного лакокрасочного материала присваивается буквенный и цифровой индекс. Буквенный индекс указывает на тип основного олигомера (полимера) в составе материала. Цифровой индекс более сложен. Первая цифра указывает на назначение материала. Для эмалей и красок — это условия эксплуатации покрытий. Например, атмосферостойкие — 1, водостойкие — 4, термостойкие — 8 и т. п. Для грунтовок первым в цифровом индексе стоит 0, для шпатлевок — 00. Остальные цифры в индексе обозначают номер рецептуры.

Например, глифталевая грунтовка, изготовленная по рецептуре № 20, имеет индекс ГФ-020; эпоксидная атмосферостойкая эмаль, изготовленная по рецептуре № 40, имеет индекс ЭП-140; кремнийорганическая термостойкая эмаль, изготовленная по рецептуре № 11, имеет индекс КО-811 и т. д.

Все пигментированные лакокрасочные материалы делят на две группы: традиционные жидкие и порошковые.

Ниже будут рассмотрены их основные свойства, теоретические основы и технология получения.

ГЛАВА 10

ЖИДКИЕ ПИГМЕНТИРОВАННЫЕ ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

10.1. ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА

10.1.1. Стабильность

Жидкие пигментированные лакокрасочные материалы представляют собой высококонцентрированные микрогетерогенные системы. Это коллоидные системы — суспензии. Важнейшим свойством их является *стабильность,* т. е. седиментационная и агрегативная устойчивость.

Седиментационная устойчивость проявляется в способности дисперсной системы сохранять равномерное распределение частиц дисперсной фазы (пигменты, наполнители) по всему объему дисперсионной среды (связующее), т. е. предотвращать образование осадка.

Агрегативная устойчивость — это сохранение дисперсности твердой фазы. Потеря агрегативной устойчивости проявляется в укрупнении частиц за счет их слипания. Такие частицы становятся достаточно тяжелыми и выпадают в осадок. Таким образом, нарушение агрегативной устойчивости обязательно влечет за собой потерю седиментационной устойчивости.

Из описанного выше становится очевидным, что важнейшим условием получения высококачественных пигментированных ма-

териалов является предотвращение в них вторичных явлений *коагуляции* и *флокуляции*. В первом случае — это слипание частиц без прослойки жидкой фазы, во втором — с прослойкой жидкой фазы. И в том, и в другом случае образуются агрегаты, выпадающие в осадок. Коагуляционные структуры и флокулы образуются самопроизвольно. Это явление обусловлено тем, что пигментированная система, имеющая исключительно большую поверхность раздела фаз и в результате этого обладающая большим запасом свободной поверхностной энергии, является *термодинамически неустойчивой*. Снижение поверхностной энергии происходит при уменьшении поверхности раздела фаз, т. е. при увеличении размеров частиц, что и происходит при коагуляции и флокуляции.

В подавляющем большинстве случаев явления коагуляции и флокуляции частиц объясняются плохой смачиваемостью поверхности пигмента растворами пленкообразователя, поэтому при производстве пигментированных материалов в первую очередь необходимо сделать правильный выбор основных компонентов — пигмента и олигомера. Смачиваемость пигментов и их адсорбционная способность описаны в гл. 5.

Агрегативная устойчивость пигментированной системы может быть нарушена и по целому ряду других причин, например, при диспергировании пигмента в смеси связующих, придающих поверхности противоположные электрические заряды; чрезмерном энергичном диспергировании при недостатке поверхностно-активных компонентов; диспергировании влажных пигментов в малополярных пленкообразователях; наличии водорастворимых примесей в пигментах и т. д.

Основным способом стабилизации пигментированных лакокрасочных материалов является стабилизация, обусловленная структурно-механическими свойствами адсорбционных слоев. Структура и свойства адсорбционных слоев на поверхности пигментных частиц определяются характером поверхности пигмента и адсорбционными свойствами пленкообразователя. Необходимо учитывать специфичность их взаимодействия. Не существует универсальных пигментов, пригодных для пигментирования любых пленкообразователей, как не существует и универсального пленкообразователя, обеспечивающего получение стабильных дисперсий любых пигментов.

Адсорбционные слои, особенно в случае образования пространственных структур, оказывают стерические препятствия сближению частиц пигментов до расстояния эффективного действия сил притяжения между ними, а также снижают запас поверхностной энергии, взаимодействуя с активными центрами твердой поверхности частиц. При сближении частиц пигмента происходит перекрывание адсорбционных оболочек, что ведет к повышению концентрации пленкообразователя в зоне перекрывания и возникновению осмотического расклинивающего давления. Макромолекулы, адсорбированные на поверхности пигмента, сохраняют некоторую подвижность углеводородных цепей, ориентированных в жидкую фазу. Сближение адсорбционных слоев, их перекрывание также приводят к снижению термодинамической вероятности образования тех или иных пространственных конфигураций макромолекул. Без подвода энергии извне такой процесс не может осуществиться, а это равносильно наличию энергетического барьера при сближении частиц.

Описанные принципы стабилизации универсальны и не зависят от того, в какой среде диспергирован пигмент (органической или водной).

Для водных и водоразбавляемых систем существенное значение имеет также электростатическое отталкивание за счет образования двойного электрического слоя на поверхности частиц при адсорбции ионов или пленкообразователей, содержащих ионогенные группы. Эффективное действие электростатического отталкивания проявляется в среде с высокой диэлектрической проницаемостью при условии достаточной толщины двойного электрического слоя, которая зависит от ионной силы раствора. Введение электролита в систему обусловливает уменьшение толщины двойного электрического слоя, и, как следствие, потерю агрегативной устойчивости. Поэтому к пигментам, применяемым в водоразбавляемых системах, предъявляются жесткие требования по содержанию водорастворимых солей.

В некоторых случаях пространственные структуры, образованные частицами пигмента через прослойки дисперсионной среды (*флокуляты*), оказываются полезными. Они придают лакокрасочным материалам *структурную вязкость* (*тиксотропность*), необходимую, например, для получения высококачественных покрытий на крупногабаритных изделиях, и особенно на вертикальных поверхностях. Более подробно явление тиксотропии будет рассмотрено далее.

Примером полезности флокуляции может служить и *софлокуляция* пигментов различной природы. Варьируя соотношением и количеством пигментов, составом дисперсионной среды, используя поверхностно-активные вещества, можно получить систему с оптимальными свойствами. Так, при пигментировании системы смесью желтых свинцовых кронов и железной лазури или голубого фталоцианинового пигмента с целью получения лакокрасочного материала зеленого цвета управляемая софлокуляция частиц пигментов, сильно отличающихся по плотности, дает возможность предотвратить расслоение по цвету.

Неорганические пигменты в большинстве своем сильно отличаются по плотности от дисперсионной среды. В связи с этим часто агрегативно устойчивая система может оказаться седиментационно неустойчивой: под действием силы тяжести частицы пигментов будут образовывать осадок. Однако благодаря наличию на частицах адсорбционных слоев пленкообразователя система легко восстанавливается при перемешивании.

Седиментационная устойчивость может быть достигнута в результате пространственного структурирования жидкой дисперсионной среды, т. е. образования пространственных надмолекулярных структур пленкообразователя. Введение высокодисперсных наполнителей (аэросил, бентонит) также приводит к образованию пространственных структур, но уже за счет коагуляции. И в том, и в другом случае образовавшиеся в объеме структуры препятствуют седиментации пигмента.

10.1.2. Реологические свойства

Вязкость пигментированных лакокрасочных материалов является одной из их важнейших характеристик. При получении покрытий лакокрасочный материал может наноситься на поверхность самыми различными методами: распылением в электростатическом поле высокого напряжения, электроосаждением, обливом и окунанием, пневматическим и безвоздушным распылением и т. д. В каждом из этих методов требуется лакокрасочный материал строго определенной вязкости для получения покрытия высокого качества.

Вязкость пигментированного материала (суспензии) зависит от вязкости жидкой фазы, свойств и содержания твердой фазы. Если предположить, что частицы пигмента имеют сферическую форму, концентрация их невелика и между ними нет никакого взаимодействия, вязкость суспензии η может быть выражена уравнением Эйнштейна:

$$\eta = \eta_ж(1 + 2{,}5\varphi),$$

где $\eta_ж$ — вязкость жидкой фазы; φ — объемное наполнение системы твердой фазой.

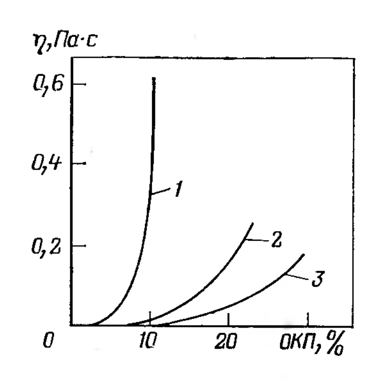
Однако в реальных пигментированных системах приведенные выше условия практически никогда не выполняются, поэтому ни одно математическое выражение, связывающее вязкость с содержанием твердой фазы, не может быть пригодным.

Вязкость пигментированных материалов находится в сложной зависимости от концентрации пигмента (ОКП). Так, при определенном значении ОКП всегда происходит ее резкое нарастание. Это обусловлено образованием коагуляционных и флокуляционных структур. Для разных пигментов величины ОКП, при которых происходит это явление, заметно различаются (рис. 10.1). Число коагуляционных (флокуляционных) контактов зависит от свойств поверхности пигмента, а также от величины этой поверхности, т. е. от дисперсности.

Характеризуя пигментированные лакокрасочные материалы, обычно рассматривают не просто их вязкость, а *реологические свойства*. Реология — наука о деформациях и течении материальных систем под влиянием механических воздействий. *Текучесть* — величина, обратная вязкости.

Все материальные системы могут быть классифицированы по реологическим свойствам. Так, *ньютоновскими жидкостями* называют системы, вязкость которых не зависит от напряжения сдвига. Скорость течения их пропорциональна приложенному напряжению. Если вязкость зависит от напряжения сдвига, то течение таких систем может быть *псевдопластическим* и *дилатантным*. Для всех этих систем выполняется уравнение:

$$P = \eta D^n$$



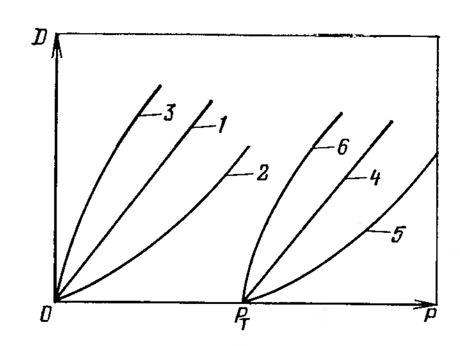


Рис. 10.1. Зависимость вязкости суспензии пигментов в алкидном лаке от ОКП:
1 — технический углерод ($S_{уд}$=100 м²/г); 2 — железная лазурь ($S_{уд}$=50 м²/г); 3 — диоксид титана ($S_{уд}$=10 м²/г)

Рис. 10.2. Типы течений систем:
1 — ньютоновское; 2 — псевдопластическое; 3 — дилатантное; 4 — бингамовское; 5 — пластическое; 6 — пластическое дилатантное

где P — напряжение сдвига; η — эффективная вязкость; D — скорость сдвига; n — показатель, характеризующий свойства системы (для ньютоновского течения $n=1$, для псевдопластического $n<1$ и для дилатантного $n>1$).

Типы течений представлены на рис. 10.2.

Пигментированные системы не являются ньютоновскими жидкостями. Как ньютоновские жидкости суспензии могут вести себя лишь при очень низкой концентрации твердой фазы и отсутствии взаимодействия между ее частичками. При наличии коагуляционно-флокуляционных структур для начала течения жидкости необходимо приложить определенное напряжение для их разрушения. Это напряжение называется *пределом текучести* или *предельным напряжением сдвига* $P_т$. Течение системы тогда может быть описано уравнением:

$$P = P_т + \eta D^n$$

Течение системы, имеющей конечное значение предельного напряжения сдвига $P_т$ и $n<1$, называется *пластическим*, а при $n>1$ — *пластическим дилатантным*. При $n=1$ течение становится *бингамовским*. Типы этих течений также представлены на рис. 10.2.

Поведение пигментированных систем при механическом воздействии имеет исключительно важное значение для технологии их производства, а также при нанесении на поверхность с целью получения высококачественных покрытий. Особый интерес при этом представляет *тиксотропия*. Пространственные структуры, образованные частицами пигмента, разрушаются при $P_т$, что приводит к резкому снижению вязкости системы. По окончании механического воздействия постепенно образуются новые связи и возникают структуры, аналогичные разрушенным. Этот обратимый процесс и называется тиксотропией. Тиксотропия характеризуется *периодом релаксации*, т. е. временем, необходимым

для восстановления структуры. Описанный тип тиксотропии, называемой прочностной, характерен для высоконаполненных систем. Для систем с малым наполнеиием (или даже при отсутствии пигмента) характерна вязкостная тиксотропия, обусловленная образованием пространственных надмолекулярных структур пленкообразователя. Возможно также образование смешанных взаимно пронизывающих друг друга пространственных структур обоих типов.

В процессе получения пигментированных материалов под влиянием значительных сдвиговых усилий (например, в бисерном диспергаторе) происходит разрушение пространственных структур обоих типов. Вязкость системы сильно снижается и характер течения приближается к ньютоновскому. При этом создаются наиболее благоприятные условия для завершения процессов смачивания и адсорбции.

При получении покрытий снижение вязкости в результате разрушения тиксотропной структуры также оказывается благоприятным для розлива материала на поверхности и получения ровного слоя определенной толщины. Последующее восстановление структуры предотвращает стекание лакокрасочного материала с поверхности, что особенно важно для крупногабаритных изделий и вертикальных поверхностей.

Дилатантное течение материалов проявляется реже, чем пластическое. Оно характерно для очень концентрированных суспензий в том случае, когда между частицами нет прочных связей н они сохраняют достаточно высокую подвижность под действием небольших сдвиговых усилий или при малых скоростях сдвига. С увеличением сдвиговых усилий или скорости сдвига начинают проявляться взаимные механические препятствия перемещению частиц относительно друг друга — вязкость возрастает. Дилатантными свойствами может обладать и осадок пигментов или наполнителей. Проявление суспензией дилатантных свойств может привести к поломке перемешивающих устройств или выходу из строя насосов.

Вязкость пигментированных лакокрасочных материалов на практике очень часто определяется по продолжительности истечения через отверстие определенного диаметра (*условная вязкость*). Для этой цели обычно используется вискозиметр ВЗ-4. Следует отметить, что истинное представление о реологических свойствах материалов можно получить лишь на ротационных вискозиметрах.

10.1.3. Дисперсность

Важнейшим показателем качества пигментированных лакокрасочных материалов является *степень дисперсности*. Последняя зависит от дисперсности самого пигмента и от равномерности распределения его частичек по всей массе связующего (эффективности диспергирования). От дисперсности материала зависят многие свойства получаемых на его основе покрытий: физико-механические, защитные, декоративные, оптические и др. Так, например, при увеличении дисперсности снижаются паро- и водопроницаемость покрытий, что приводит к повышению их защитных свойств.

В зависимости от степени дисперсности лакокрасочного материала на его основе можно получать глянцевые, матовые и полуматовые покрытия. Укрывистость покрытий также зависит от степени дисперсности пигментированного материала. Практически все деформационно-прочностные характеристики покрытий зависят от дисперсности образующего их материала.

Для пигментированных лакокрасочных материалов важна и *степень полидисперсности*. Так, полидисперсность обусловливает уменьшение агрегативной устойчивости системы. Объясняется это тем, что более вероятно столкновение частиц разных размеров, чем одинаковых. Столкновения же приводят к образованию коагуляционных структур. Полидисперсность влияет на оптические свойства покрытий. Так, для полидисперсных систем значительно снижается насыщенность (чистота) цвета покрытия.

В настоящее время не существует эффективных методов оценки дисперсности пигментированных лакокрасочных материалов. В большинстве случаев для этой цели используют гриндометр (прибор «Клин»). Дисперсность системы выражается в микрометрах, однако этот метод недостаточно точен, особенно для систем с высокой степенью дисперсности.

10.2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Основной процесс изготовления пигментированных лакокрасочных материалов называют *диспергированием*. Целью этого процесса является разрушение агрегатов первичных частиц пигментов (дезагрегация) с замещением газовой адсорбционной оболочки на жидкостную (смачивание), достижение равномерного распределения первичных частиц в объеме пленкообразователя и предотвращение вторичных процессов флокуляции (стабилизация). Размеры первичных частиц при этом не уменьшаются. В результате диспергирования в пределе можно достичь лишь степени дисперсности пигмента, соответствующей полученной в результате синтеза.

При диспергировании протекают процессы, которые нельзя четко разделить во времени. Однако в любом случае вначале происходит смачивание плеикообразователем частиц пигментов и их агрегатов. Силы сцеплеиия частиц сильно уменьшаются за счет смачивания, и агрегаты разрушаются.

В результате смачивания на поверхности частиц пигмента (наполнителя) образуются адсорбционные оболочки, состоящие из молекул практически всех компонентов, входящих в состав дисперсионной фазы.

Характер и легкость взаимодействия дисперсиониой среды с пигментами (наполнителями) зависит от молекулярной природы адсорбирующихся веществ и свойств твердой поверхности.

Регулировать процесс смачивания и последующей адсорбции можно, модифицируя поверхность пигмента или вводя поверхностно-активные вещества (ПАВ) непосредственно в диспергируемую систему. Во многих случаях компоненты дисперсионной среды сами могут выполнять функции ПАВ. Так, олигомеры и полимеры, содержащие такие функциональные группы, как —COOH, —OH, $—NH_2$, =NH, $—HC—CH_2$ (с мостиком —O— между атомами углерода) и др., по своей структуре дифильны и являются типичными ПАВ. Пластификаторы и полярные растворители также обладают поверхностной активностью.

Высокое качество пигментированных лакокрасочных материалов соответствует такому состоянию системы, когда мелкие частицы пигментов (наполнителей) имеют стабильные адсорбционные оболочки, не разрушающиеся при механическом воздействии. Стабильные оболочки образуются лишь при хемосорбции молекул на поверхности частиц.

При диспергировании наблюдается и образование вторичных агрегатов, уменьшающих конечную степень дисперсности. Положительное влияние частичной флокуляции на свойства пигментированных материалов уже рассматривалось. В процессе диспергирования вязкость и структурная прочность увеличиваются до определенного предела, что связано с ростом удельной поверхности и, следовательно, с увеличением числа коагуляционных контактов. В некоторых случаях возможно резкое увеличение вязкости за счет коагуляции системы, что снижает эффективность процесса. Такое явление происходит в случае недостатка олигомера для образования адсорбционных оболочек.

Адсорбция олигомеров (полимеров) пигментами определяется не только природой адсорбирующихся веществ и адсорбентов, но и природой растворителей, концентрацией растворов, температурой и др.

Для того чтобы макромолекулы олигомеров могли адсорбироваться на поверхности пигментных частиц, они должны обладать достаточной подвижностью, чтобы «подойти» к соответствующему активному центру. Такое поведение макромолекул возможно лишь в разбавленных растворах. В концентрированных растворах макромолекулы образуют уже различные надмолекулярные структуры (пачки, глобулы и др.), высвободиться из которых они могут только при затрате энергии (например, при повышении температуры). В некоторых случаях надмолекулярные структуры целиком адсорбируются на поверхности пигмента. В этом случае образуются рыхлые непрочные оболочки, имеющие фактически только отдельные адсорбционные контакты с поверхностью. Вследствие этого диспергирование проводят в разбавленных растворах олигомеров.

Для выбора так называемых «рабочих» концентраций раствора олигомера (полимера) при диспергировании необходимо установить его *критическую концентрацию*. Последнюю обычно определяют по вязкости или электрической проводимости раствора.

На рис. 10.3 приведены зависимости этих показателей от концентрации для растворов алкидного олигомера. Критическими считают концентрации раствора, соответствующие точке

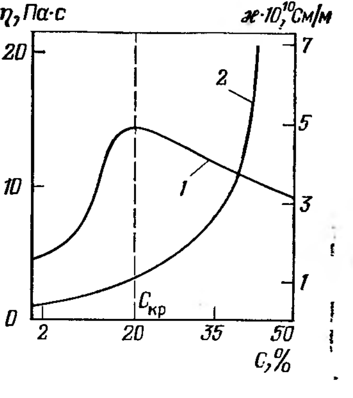


Рис. 10.3. Зависимость удельной объемной электропроводимости (*1*) и вязкости (*2*) растворов алкидного олигомера в ксилоле от его концентрации

максимума на кривой электропроводимости и точке перегиба на кривой вязкости. Они близки по своим значениям и всегда меньше концентраций выпускаемых промышленностью лаков. Для эффективного диспергирования рекомендуется даже несколько снизить критические концентрации растворов.

Умеренное нагревание (до 40—50 °С) способствует смачиванию и адсорбции. Более высокая температура обусловливает увеличение десорбции олигомера с поверхности.

Процесс диспергирования характеризуется большой энергоемкостью. Осуществляют его в специальных аппаратах-диспергаторах (валковые машины, шаровые мельницы, бисерные диспергаторы и др.). В них создаются усилия давления и сдвига, под влиянием которых и протекают описанные выше процессы. Однако коэффициент использования энергии при таком механическом диспергировании исключительно мал. Подавляющая часть энергии переходит в тепловую и рассеивается в окружающую среду или отводится охлаждающей водой. Между тем при рассмотрении элементарных процессов, происходящих на поверхности при взаимодействии пигмента с олигомером (смачивание, адсорбция), было установлено, что они протекают с выделением тепла. Очевидно, механическая энергия тратится на разрушение коагуляционных и флокуляционных структур пигментов, а также надмолекулярных структур олигомеров (полимеров). Для снижения энергозатрат наиболее эффективно использование микронизированных пигментов с модифицированной поверхностью, которые легко диспергируются в разбавленных растворах олигомеров при энергичном перемешивании. Однако промышленностью эти пигменты выпускаются в ограниченном ассортименте.

Интенсифицировать процесс диспергирования «обычных» пигментов можно путем правильного выбора компонентов для диспергирования, а также их количественных соотношений. На практике это означает, что олигомер (полимер) должен содержать функциональные группы, способные хемосорбироваться на поверхности пигмента. Для облегчения этого процесса в систему можно вводить ПАВ. Концентрация раствора олигомера подбирается несколько ниже критической.

Экономически целесообразно диспергировать пигменты при высоких концентрациях их в пасте, причем последняя должна сохранять текучесть, иначе под влиянием высоких касательных напряжений и срезывающих усилий, возникающих в машинах, они будут крошиться. Следовательно, необходимо учитывать реологические характеристики паст в различных динамических условиях.

Часто концентрацию пигмента в пасте для диспергирования определяют реологическим методом. На рис. 10.1 были приведены зависимости вязкости суспензий пигментов в алкидном лаке от ОКП. Точки перегиба кривых соответствуют критической концентрации пигмента в пасте, когда вязкость начинает резко возрастать и количества олигомера уже недостаточно, чтобы предотвратить флокуляцию пигмента. Следовательно, для эффективного дис-

пергирования концентрация пигмента должна быть несколько ниже критической.

Используют и другие способы определения оптимальной концентрации пигмента в пасте для диспергирования.

10.3. ПРОИЗВОДСТВО ЖИДКИХ ПИГМЕНТИРОВАННЫХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Пигментированные материалы изготавливают на основе как однофазных, так и двухфазных жидких пленкообразующих систем. К первым относят растворы олигомеров (полимеров) в органических растворителях, олифы и растворы природных соединений (эфиры целлюлозы, смолы, битумы). Ко вторым — водные и органодисперсии (органозоли и пластизоли) полимеров. Ниже в качестве наиболее характерных примеров будет рассмотрено производство эмалей и водоэмульсионных красок.

10.3.1. Производство эмалей

Эмали получают пигментированием растворов олигомеров (полимеров) в органических растворителях. Они используются для изготовления внешних поверхностных слоев лакокрасочного покрытия, которые выполняют как защитную, так и декоративную функции.

Основными операциями технологического процесса производства эмалей являются: смешение пигментов (наполнителей) с раствором олигомера (полимера), т. е. приготовление пигментной пасты; диспергирование пигментной пасты; составление эмали; очистка и фасовка эмали.

Приготовление пигментной пасты обычно проводится в специальных смесителях, выбор конструкции которых зависит от аппаратурного оформления операции диспергирования. Так, если диспергирование ведут на валковых краскотерочных машинах, то для приготовления пасты используют смесители с z-образными или планетарными мешалками. В том случае, когда диспергирование проводят в бисерных диспергаторах, пасты готовят в быстроходных смесителях с дискозубчатыми мешалками (дисольверах). В случае же использования в качестве диспергаторов шаровых мельниц для приготовления пасты нет необходимости использовать специальный смеситель: ее готовят непосредственно в шаровой мельнице.

При приготовлении пигментных паст используют полностью количество пигментов и наполнителей, рассчитанное по рецептуре. Пленкообразующие вещества расходуются лишь частично.

Составление рецептур пигментных паст было рассмотрено выше.

После диспергирования к пигментной пасте добавляют оставшееся количество пленкообразователя и специальные добавки (сиккативы, пластификаторы и т. п.). Эта операция по существу и является процессом составления эмали. Затем эмаль стандартизируют (на производстве это называют «постановкой на тип») по вязкости и цвету добавлением растворителей и колеровочных паст.

Для того чтобы лакокрасочное покрытие имело красивый внешний вид, эмаль не должна содержать даже единичных пигментных агрегатов, а также посторонних загрязнений (пыли, волосков, волокон и т. п.). Попадание этих веществ в покрытие приводит к снижению его защитных свойств, поэтому эмаль обязательно подвергается тщательной очистке на фильтрах или центрифугах.

Несмотря на то что любой технологический процесс производства эмалей включает одни и те же основные операции, вести его можно различными способами.

По одному из них диспергированию в растворе полимера (лака) подвергается вся смесь пигментов, предусмотренная по рецептуре; при этом получается пигментная паста, соответствующая по цвету приготавливаемой эмали (способ цветных паст). По другому способу каждый пигмент (или смесь пигментов одного цвета) отдельно диспергируют в лаке, в результате чего получают разноцветные однопигментные (или одноколерные) пасты, которые смешивают при составлении эмали (способ однопигментных паст). По третьему способу вначале также получают однопигментные (или одноколерные) пасты, после чего их разбавляют (лаком, растворителем) до вязкости, близкой к вязкости готовой эмали, и только после этого смешивают в соотношениях, зависящих от цвета приготавливаемой эмали. Разбавленные однопигментные (одноколерные) пасты обычно называют *однопигментными полуфабрикатными эмалями*. Этот способ используют редко, так как для его проведения требуется много вспомогательного оборудования.

В последнее время получил распространение еще один способ производства эмалей — на основе белых базовых эмалей. По этому способу вначале получают одноколерную белую эмаль (так называемую «базовую») и затем на ее основе готовят цветные эмали добавлением к ней колеровочных паст (концентрированных или разбавленных).

Производство эмалей способами однопигментных паст и белых базовых эмалей обеспечивают более тонкую колеровку готового продукта по сравнению со способом, в котором предусмотрено диспергирование смеси всех пигментов в лаке. При применении этих методов повышаются производительность труда и коэффициент использования оборудования, а также облегчаются автоматизация процесса и переход от выпуска эмали одного цвета к другому. В наибольшей степени все эти преимущества проявляются при массовом производстве эмалей.

Выбор способа производства эмали в каждом конкретном случае должен производиться с учетом масштабов производства, ассортимента готовой продукции и требований к ее качеству.

На рис. 10.4 приведена технологическая схема непрерывного производства цветных эмалей способом однопигментных паст.

Каждый пигмент диспергируют в лаке в отдельности на бисерных диспергаторах *1—3*. На схеме их показано три, но иногда требуется больше — по числу пигментов, входящих в рецептуру. Приготовление пигментных паст производят на попеременно работающих быстроходных смесителях (дисольверах) — *4*, *5* и *6*. Такая работа дисольверов обеспечивает непрерывную работу бисерной мельницы. В дисольверы пигменты подают из бункеров *7*, *8* и *9* шнековыми дозаторами *10—12*. Растворитель и лак поступают в дисольверы через дозировочные агрегаты *13*, *14* и *15*. Готовую пасту собирают в накопителях *16—18*. Подача пасты в бисерные диспергаторы и в накопители осуществляется насосами *19*. Составление эмали производят в смесителях *20*. Отдельные компоненты эмали дозируют и подают в смеситель дозировочным агрегатом *21*. Стандартизацию эмали проводят также в смесителях. Готовую эмаль очищают на фильтрах *22*, через которые она прокачивается насосами *23*, и направляют на фасовочный агрегат.

Технологическая схема непрерывного производства цветных эмалей способом белых базовых эмалей показана на рис. 10.5.

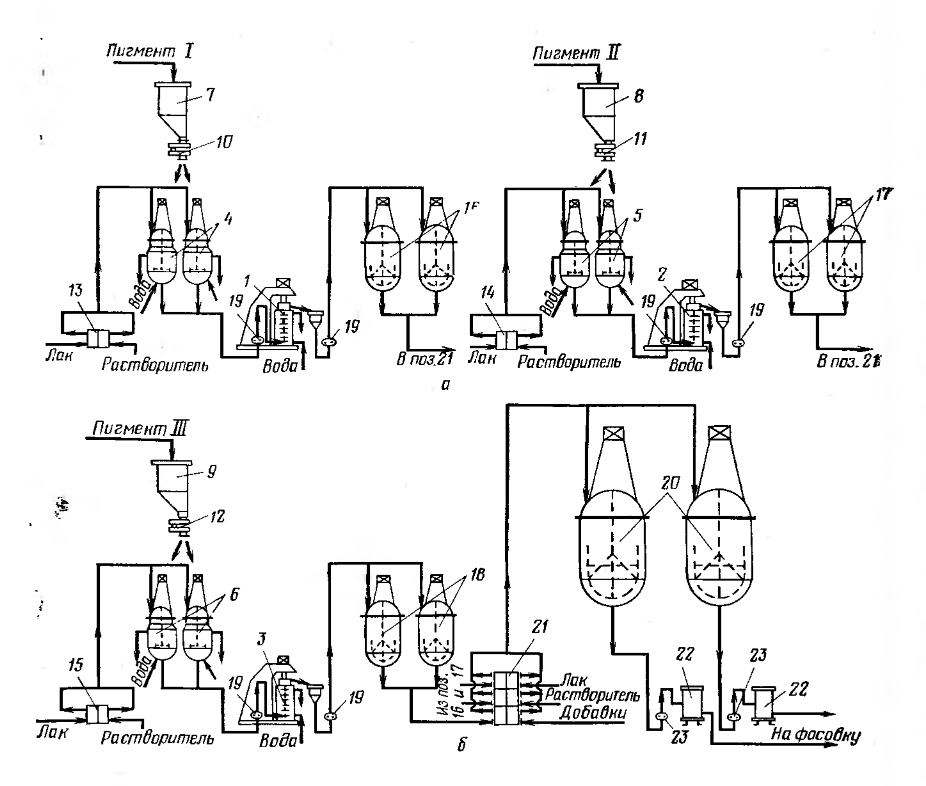


Рис. 10.4. Технологическая схема непрерывного производства цветных эмалей способом однопигментных паст:

1—3 — бисерные диспергаторы; *4—6* — дисольверы; *7—9* — бункера; *10—12* — шнековые дозаторы; *13—15*, *21* — дозировочные агрегаты; *16—18* — накопители; *20* — смеситель; *19*, *23* — насос; *22* — фильтр

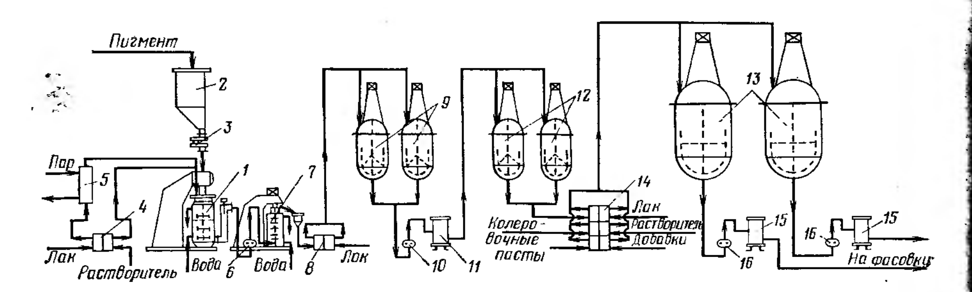


Рис. 10.5. Технологическая схема непрерывного производства цветных эмалей способом белых базовых эмалей:

1 — дисольвер непрерывного действия; *2* — бункер; *3* — шнековый дозатор; *4*, *14* — дозировочные агрегаты; *5* — подогреватель; *6*, *8*, *16* — насосы; *7* — бисерный диспергатор; *9*, *13* — смеситель; *10* — дозировочный насос; *11*, *15* — фильтры; *12* — накопитель

В отличие от уже рассмотренной схемы здесь приготовление пасты белого пигмента проводят в дисольвере непрерывного действия *1*. Пигмент в него подают из бункера *2* шнековым дозатором *3*. Лак и растворитель подают дозировочным агрегатом *4*, причем лак проходит через подогреватель *5*. Из дисольвера насосом *6* пигментную пасту подают в бисерный диспергатор *7*, а из него насосом *8* — в смесители *9* для получения белой базовой эмали. В эти же смесители дозировочным насосом *10* заливают лак. Затем приготовленную белую базовую эмаль очищают на фильтре *11* и собирают в накопителях *12*. Составление цветных эмалей проводят в смесителях *13*. Для этого белую базовую эмаль, однопигментные пасты (приготовление их аналогично схеме на рис. 10.4), растворители и другие необходимые добавки дозировочным агрегатом *14* подают в смеситель в необходимых количествах. Здесь же производят стандартизацию эмали. Готовую цветную эмаль очищают на фильтрах *15*.

10.3.2. Производство водоэмульсионных красок

Водоэмульсионные краски получают пигментированием двухфазных пленкообразующих систем — водных эмульсий полимеров, стабилизированных ПАВ. Стабильность обусловлена свойствами двойного электрического слоя на границе раздела полимер — вода. Присутствие в пигментах (наполнителях) или воде водорастворимых солей поливалентных металлов может вызвать разрушение этого слоя и как следствие — коагуляцию системы. Непосредственное введение пигмента в систему, связанное со значительными механическими воздействиями на нее, также может привести к коагуляции. Поэтому пигменты и наполнители диспергируют в так называемом «водном полуфабрикате». Полученную пигментную пасту совмещают с эмульсией полимера.

Особенностью водоэмульсионных красок является то, что они содержат очень большое число добавок различного назначения. Например, для повышения морозоустойчивости в краски добавляют антифризы, для снижения пенообразования — пеногасители. Кроме того, в них вводят структурирующие и противокоррозионные добавки, антисептики, пластификаторы, эмульгаторы, стабилизаторы, диспергаторы и др.

Обычно изготавливают краски белого цвета. Для получения цветных красок к белым добавляют колеровочные однопигментные пасты. По аналогии с производством эмалей такой способ получения цветных красок можно назвать «способом белых базовых красок».

Технологический процесс производства водоэмульсионных красок включает следующие основные операции: приготовление водного полуфабриката; получение пигментной пасты на основе водного полуфабриката; диспергирование пигментной пасты; составление краски и ее стандартизация; очистка и фасовка готовой краски.

Приготовление водного полуфабриката проводят в смесителях. Используют деминерализованную (т. е. освобожденную от

минеральных солей) воду. В ней растворяют эмульгаторы, стабилизаторы, структурирующие добавки, пеногасители, антиоксиданты и др. Полученный раствор используют для диспергирования пигментов и наполнителей. Для этой цели применяют, как правило, шаровые мельницы и бисерные диспергаторы.

При составлении краски пигментную пасту совмещают в смесителе при умеренном перемешивании с эмульсией полимера, добавляют пластификатор, антифриз и другие необходимые добавки. Готовую краску очищают фильтрованием через сетчатые фильтры и фасуют. Технологическая схема производства водоэмульсионных красок принципиально не отличается от рассмотренных схем производства эмалей.

Контрольные вопросы

1. Что собой представляют пигментированные лакокрасочные материалы? Что входит в их состав?
2. Назовите основные свойства жидких пигментированных лакокрасочных материалов.
3. Чем определяется стабильность пигментированных материалов? Какие способы их стабилизации Вам известны?
4. Опишите явления коагуляции и флокуляции в пигментированных лакокрасочных материалах.
5. Дайте характеристику вязкости пигментированных лакокрасочных материалов. От чего она зависит? Как определяется?
6. Какими реологическими свойствами обладают пигментированные материалы? Какое значение они имеют для технологии применения этих материалов?
7. Какое значение имеет дисперсность пигментированных лакокрасочных материалов? На какие свойства покрытий она влияет?
8. Какие основные физико-химические процессы протекают при получении пигментированных материалов?
9. От чего зависит эффективность процесса диспергирования? Как его можно интенсифицировать?
10. Назовите основные операции технологического процесса получения эмалей. Дайте им краткую характеристику.
11. Какие Вы знаете способы получения цветных эмалей? Дайте им сравнительную оценку.
12. В чем основная особенность получения водоэмульсионных красок? Как она отражается на технологическом процессе?

ГЛАВА 11

ПОРОШКОВЫЕ КРАСКИ

Порошковые лакокрасочные материалы представляют собой многокомпонентные дисперсные системы, состоящие из твердых частиц (пленкообразующей основы) и разделяющей их среды — воздуха. Они могут быть непигментированными и пигментированными; последние имеют наибольшее применение. Их приня-

то называть *порошковыми красками*. Основное требование к порошковым краскам — способность к нанесению на поверхность равномерным тонким слоем, который при отверждении образует покрытие, обладающее комплексом необходимых свойств.

По составу порошковые краски близки жидким пигментированным материалам. Однако то, что вместо растворителя или воды дисперсионной средой является воздух, делает их технически, экологически и экономически выгодными в применении. Порошковые краски условно относят к материалам со 100%-ным содержанием основного вещества. Применение порошковых лакокрасочных материалов потребовало разработки специальных методов нанесения их на поверхность.

Ассортимент выпускаемых промышленностью порошковых красок относительно невелик, что объясняется их новизной. Обычно их делят на две группы: на основе термопластичных и на основе термореактивных олигомеров (полимеров). Вторая группа в настоящее время составляет бо́льшую долю (65—70%) выпускаемых порошковых материалов.

По типу олигомера (полимера) порошковые краски так же, как и жидкие материалы, делят на эпоксидные, полиэфирные, поливинилхлоридные и т. д. По назначению различают краски для атмосферостойких, химически стойких, электроизоляционных и других покрытий.

Индексация красок в соответствии с ГОСТ 9825—73 предусматривает в начале индекса букву «П». Например, краска П-ЭП-177 — порошковая эпоксидная краска для атмосферостойких покрытий, изготовленная по рецептуре № 77.

11.1. СОСТАВ ПОРОШКОВЫХ КРАСОК

Основными компонентами порошковых красок являются: олигомеры (полимеры), пигменты и наполнители, пластификаторы, модификаторы, отвердители и ускорители отверждения, а также различные вспомогательные вещества.

Олигомеры (полимеры) составляют основу порошковых красок. Именно они определяют свойства как самих красок, так и покрытий на их основе. В основном для получения порошковых красок используют твердые олигомеры или полимеры, представляющие собой дисперсные сыпучие порошки или легко образующие их при измельчении. Применяют также твердые пленкообразователи, способные плавиться, т. е. переходить в вязкотекучее состояние. В отдельных случаях используются и жидкие олигомеры, главным образом в качестве добавок-модификаторов.

Пленкообразователи для порошковых красок должны иметь определенный комплекс показателей: молекулярная масса

в пределах 1500—3000; оптимальное число функциональных групп; определенные степень кристалличности, температура стеклования, текучести и плавления; оптимальное поверхностное натяжение, достаточно низкая вязкость расплавов.

Пигменты и наполнители в порошковых красках выполняют те же функции, что и в жидких; придание определенных оптических показателей (цвет, непрозрачность), улучшение защитных свойств, изменения механических, электрических и других свойств покрытий. Пигменты влияют и на основные показатели красок: сыпучесть, склонность к электризации, способность к нанесению на поверхность и т. д.

В порошковых красках, как правило, используют те же пигменты и наполнители, что и в жидких. Однако особыми требованиями к ним можно считать: способность легко диспергироваться в расплаве олигомера (полимера); повышенную термостойкость, т. е. способность выдерживать нагревание в условиях формирования покрытия; инертность по отношению к другим компонентам краски, т. е. неспособность реагировать с компонентами краски при ее изготовлении и хранении, а также активировать их разложение при получении покрытий.

Применяют неорганические и органические пигменты и наполнители. Белые пигменты — это в основном диоксид титана рутильной модификации со специальной обработкой поверхности гидроксидами алюминия и кремния. В качестве хроматических пигментов используют оксид хрома, железооксидные пигменты всех цветов и оттенков, свинцовые крона, кадмиевые пигменты, ультрамарин. Широко используются также технический углерод и металлические порошки и пудры. Органические пигменты (фталоцианиновые, основные и протравные пигментные лаки, некоторые азосоединения и другие) применяют, как правило, в сочетании с неорганическими для улучшения укрывистости покрытия. Из наполнителей применяют барит (бланфикс), тальк, каолин, диоксиды кремния (кварц, кремнезем), молотую слюду.

Общее содержание пигментов и наполнителей в порошковых красках колеблется в широких пределах: от 5 до 60% (масс.) и зависит от природы олигомера (полимера), цвета и назначения краски.

Пластификаторы регулируют физико-механические свойства покрытий, а также снижают температуру и продолжительность формирования покрытий. Используют жидкие пластификаторы (дибутилфталат, диоктилфталат, гликолевый и пентаэритритовый эфиры синтетических жирных кислот и др.) и твердые (трифенилфосфат, дифенилфталат, β-нафтол, салициловая кислота и др.). Без применения пластификаторов невозможно получить из порошковых красок покрытия с высокими защитными и декоративными показателями.

Модификаторы так же, как и пластификаторы, применяют для улучшения свойств порошковых красок и покрытий. Это небольшие добавки полимеров, олигомеров или даже мономеров, отличающихся по типу от основных пленкообразователей.

Отвердители являются необходимым компонентом термопревращаемых порошковых красок на основе эпоксидных, полиэфирных, полиакрилатных, полиуретановых и других олигомеров. Для активации процесса отверждения часто применяют ускорители в комбинации с отвердителями. Отвердители и ускорители выбирают с учетом вида пленкообразователя.

Например, для эпоксидных красок применяют различные цианамиды, ароматические амины, многоосновные кислоты и их ангидриды, а также ряд других соединений. В качестве ускорителей отверждения используют соли металлов (Zn, Cd, Hg) и карбоновых кислот, комплексы аминов с металлами и другие. Для полиэфирных красок в качестве отвердителей нашли применение многоосновные кислоты и ангидриды кислот, меламиноформальдегидные олигомеры, эпоксисоединения и другие соединения и олигомеры, содержащие карбоксильные, гидроксильные или эпоксидные группы. Для отверждения полиуретановых красок служат в основном блокированные («скрытые») изоцианаты.

В краски на основе термопластичных полимеров также можно вводить структурирующие добавки для получения необратимых покрытий. Например, в полиэтиленовые краски вводят органические пероксиды, серу и различные серосодержащие соединения.

Кроме кратко рассмотренных выше основных компонентов порошковых красок в них еще вводят вспомогательные вещества. К ним относятся, например, термостабилизаторы; фотостабилизаторы; добавки, улучшающие сыпучесть порошков и растекание их расплавов, и т. п.

11.2. СВОЙСТВА ПОРОШКОВЫХ КРАСОК

Важнейшими специфическими свойствами порошковых красок являются дисперсионный состав, сыпучесть, слеживаемость, гигроскопичность, насыпная плотность, способность к псевдоожижению, электризуемость, распыляемость и др.

Дисперсионный состав. Порошковые краски, как правило, полидисперсны, причем разброс частиц по величине достаточно большой. В системе могут находиться как истинные частицы, так и их агрегаты. Все это имеет большое значение для выбора способа нанесения краски на поверхность и получения покрытия высокого качества. Обычно допустимый размер частиц по данным ситового анализа находится в пределах 5—350 мкм. Для получения тонких покрытий размер частиц не должен превышать 75 мкм, а в некоторых случаях требуется и бóльшая дисперсность. Высокодисперсные порошки быстрее плавятся, из них легче получить тонкие покрытия. Однако они сильнее увлажняются, плохо псевдоожижаются и часто неравномерно осаждаются на поверхность.

Независимо от метода нанесения предпочтительно использовать порошковые краски с узким фракционным распределением частиц.

Сыпучесть зависит от состава порошковых красок. Олигомеры, на основе которых готовятся краски, должны иметь температуру стеклования не менее 60 °С. Важны также форма и размер частиц, шероховатость их поверхности, степень электризации, влажность и т. п. При плохой сыпучести затруднено нанесение красок на поверхность.

Гигроскопичность. Порошковые краски (практически все) способны к водопоглощению за счет высокой удельной поверхности. Наибольшим водопоглощением обладают краски, содержащие гидрофильные компоненты. Присутствие влаги сильно снижает сыпучесть порошков, приводит к изменению электрических показателей красок, ухудшает пленкообразование. Допустимое количество влаги в красках колеблется в пределах от 0,5 до 3,0%.

Насыпная плотность зависит от состава красок, формы и шероховатости частиц, степени их полидисперсности и колеблется от 200 до 800 кг/м³. Низкая насыпная плотность порошков является их недостатком. Такие рыхлые порошки плохо «кипят» и плохо наносятся на поверхность.

Способность к псевдоожижению. Одним из эффективных способов нанесения порошковых красок на поверхность является погружение окрашиваемого изделия в их псевдоожиженный («кипящий») слой. Образование такого «кипящего» слоя зависит от ряда факторов, важнейшими из которых являются структура и свойства самого порошкового материала. Например, сильно увлажненные, мелкодисперсные, рыхлые порошки не «кипят» при воздействии воздуха или псевдоожижаются с большим трудом. Для псевдоожижения таких порошковых красок требуется применение более сложного и энергоемкого оборудования. Однако с успехом могут быть использованы и другие способы нанесения их на поверхность.

Способность к электризации. Порошковые краски, как и другие диэлектрики, склонны к электризации. Заряд статического электричества возникает при любых перемещениях порошка: при изготовлении композиций, при измельчении, пересыпании, тряске, в процессе псевдоожижения. Величина заряда зависит от диэлектрических свойств краски, размера и состояния поверхности частиц, влажности окружающего воздуха и других факторов. Легко приобретают заряды эпоксидные, эпоксиполиэфирные, поливинилбутиральные, полиэтиленовые краски. Это позволяет наносить их на поверхность, используя принцип электрозарядки частиц при их трении.

Электризация приводит к изменению физических свойств порошков. Так, например, уменьшается насыпная плотность, а иногда вообще теряется сыпучесть. Разряжаются порошки очень медленно. Для уменьшения электризации в состав порошков добавляют антистатические добавки.

11.3. ПРОИЗВОДСТВО ПОРОШКОВЫХ КРАСОК

Существует несколько способов введения пигментов в порошковые краски:

сухое смешение;

смешение (диспергирование) в расплаве;

диспергирование в растворе (дисперсии) пленкообразователя с последующей сушкой;

осаждение полимера из раствора на поверхности частиц пигмента;

осаждение пигмента на поверхности частиц полимера;

эмульсионная полимеризация или поликонденсация мономера в присутствии пигмента.

Промышленное применение находят лишь первые два способа.

Способ сухого смешения порошков — один из наиболее простых и доступных. Он используется при получении красок на основе полимеров, представляющих собой высокодисперсные порошки. В основном это термопластичные полимеры винилового ряда.

Частицы полимера, как правило, значительно больше, чем частицы пигмента: последний как бы «опудривает» полимер. Это обусловливает увеличение сыпучести, уменьшение слеживания и комкования системы. Однако пигмент (наполнитель), выступая в роли изолирующей прослойки, мешает слиянию расплавленных частиц при пленкообразовании. Краски, полученные сухим смешением, характеризуются малой степенью наполнения — 3—15% (масс.). Укрывистость их невысокая.

Смешение в расплаве предусматривает смачивание частиц пигмента (наполнителя) олигомером (полимером) до стадии формирования покрытия. Одновременно со смачиванием происходит диспергирование, т. е. разрушение пигментных агрегатов и равномерное распределение образовавшихся мелких частиц по всему объему лакокрасочной системы. Процесс диспергирования в расплаве подчиняется тем же закономерностям, что и диспергирование в растворе (см. гл. 10).

В соответствии с двумя описанными способами введения пигментов (наполнителей) в порошковые краски существуют и два технологических процесса их изготовления. Основной операцией в обоих случаях является диспергирование: диспергирование проводят в среде воздуха при низких температурах и в жидкой среде при повышенных температурах.

Технология изготовления порошковых красок сильно отличается от производства жидких красок, несмотря на общие принципы, лежащие в их основе. Наибольшие трудности представляет колеровка цвета и изготовление красок в соответствии с эталоном цвета. При производстве порошковых красок непри-

емлем способ однопигментных паст (или полуфабрикатных эмалей), применяемый при получении цветных жидких лакокрасочных материалов. Все пигменты и наполнители, а также остальные компоненты краски диспергируют совместно. Это обусловливает повышенные требования к качеству исходного сырья и необходимость строгого соблюдения технологических режимов.

Сухое диспергирование. Основными операциями технологического процесса при способе сухого диспергирования являются: подготовка исходного сырья; смешение (диспергирование); просев и упаковка в тару.

Для производства порошковых красок необходимо, чтобы все исходные компоненты были в твердом порошкообразном состоянии. Пигменты и наполнители, как известно, являются высокодисперсными порошками. Многие полимеры выпускаются также в виде порошков. Однако они могут выпускаться и в виде гранул, чешуек, кусков и даже монолитов. В этих случаях требуется их механическое измельчение. То же относится и к остальным компонентам красок (отвердителям, модификаторам, стабилизаторам и др.). В отдельных случаях используют добавки, представляющие собой жидкости.

Для получения красок, соответствующих показателям ГОСТ или ТУ, необходимо точное дозирование компонентов. Стабильные системы можно получить лишь в том случае, когда происходит не простое смешение компонентов, а диспергирование, т. е. когда происходит дезагрегация исходных компонентов и образуются новые смешанные агрегаты с большой поверхностью контакта между разнородными частицами. Получению таких смесей способствуют близость компонентов по полярности, высокая степень их дисперсности и хороший контакт между частицами при смешении. При использовании жидких компонентов необходимо создать условия для полного их впитывания частицами твердых веществ, входящих в композицию.

Эффективность смешения зависит от вида применяемого оборудования. Наиболее часто применяют шаровые мельницы и быстроходные смесители.

Просев — одна из обязательных операций при производстве порошковых красок. При нем из краски удаляются возможные механические примеси и крупные агрегаты частиц. Иногда проводится и фракционирование по размерам частиц. Наиболее эффективными для просева являются аппараты вибрационного типа (вибросита).

Упаковка красок в мешки производится на упаковочных машинах автоматического, полуавтоматического или ручного типа.

Технологический процесс может быть организован по периодической или непрерывной схеме.

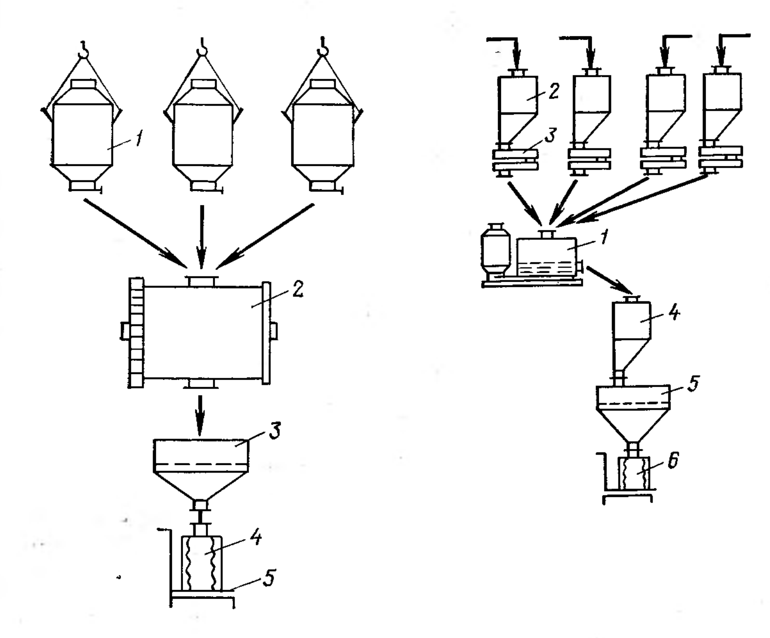


Рис. 11.1. Технологическая схема периодического процесса производства порошковых красок сухим диспергированием:

1 — контейнер; *2* — шаровая мельница; *3* — вибросито; *4* — мешок с краской; *5* — весы

Рис. 11.2. Технологическая схема иепрерывиого процесса производства порошковых красок сухим диспергированием:

1 — смеситель непрерывного действия; *2* — бункер для сырья; *3* — дозатор; *4* — прнемный буикер; *5* — вибросито; *6* — упаковочная машнна

На рис. 11.1 представлена технологическая схема периодического процесса производства порошковых красок сухим диспергированием.

Сухие порошкообразные исходные компоненты в необходимых количествах отвешиваются в контейнерах *1*, с помощью которых происходит транспортирование сырья и его загрузка в шаровую мельницу *2*. Для просева готовой краски предназначено вибросито *3*. Упаковка производится в мешки *4*, установленные на весах *5*.

Описанная схема очень проста, но процесс характеризуется низкой производительностью. При больших объемах производства рекомендуется использовать непрерывные схемы, один из вариантов которых представлен на рис. 11.2.

Диспергирование проводится в скоростном смесителе непрерывного действия *1*. В него из бункеров *2* дозаторами *3* непрерывно подаются исходные компоненты. Готовая краска ссыпается в приемный бункер *4*, просеивается на вибросите *5* и поступает в упаковочную машину *6*.

В том случае, когда кроме порошкообразных компонентов в рецептуру краски входят и жидкие (пластификаторы, моди-

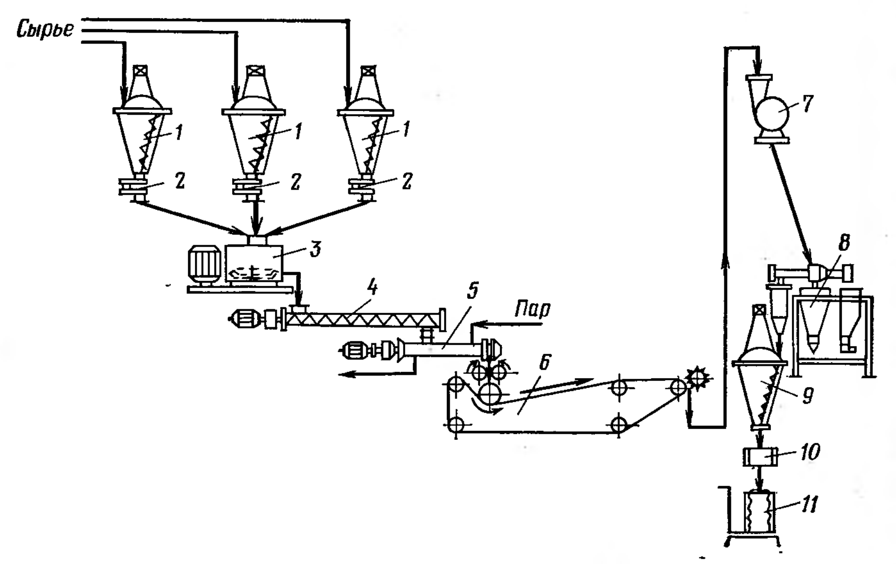


Рис. 11.3. Технологическая схема производства порошковых красок диспергированием в расплаве:

1, 9 — смесители с планетарно-шнековой мешалкой; *2* — дозатор; *3* — быстроходный смеситель; *4* — шнек; *5* — экструдер; *6* — охлаждающее устройство; *7* — молотковая дробилка; *8* — струйная мельница; *10* — магнитный сепаратор; *11* — упаковочная машина

фикаторы), технологическая схема несколько усложняется. Для равномерного распределения и последующего впитывания жидкостей необходимо приготовить на их основе пигментные пасты. Для этой цели используют шаровые мельницы или валковые машины. Только после этого пигментную пасту смешивают с сухими компонентами по описанным выше схемам.

Диспергирование в расплаве.

Технологический процесс производства порошковых красок диспергированием в расплаве состоит из следующих основных операций:

подготовка исходного сырья;
дозирование и сухое смешение порошкового сырья;
диспергирование в расплаве;
охлаждение расплава;
измельчение и классификация;
упаковка в тару.

Первая, вторая и последняя операции принципиально не отличаются от аналогичных операций при сухом диспергировании.

В отличие от жидких пигментированных материалов диспергирование компонентов порошковых красок проводится в высоковязких средах при повышенных температурах (90—120 °С) в отсутствие растворителя или воды. Вязкая среда, обусловливающая повышенные напряжения сдвига, способствует разрушению агрегатов и стабилизации дисперсий. Однако она же и затрудняет смачивание поверхности частиц. При повышении температуры облегчается образование поверхностных слоев и ускоряется установление адсорбционного равновесия.

Диспергирование проводят в обогреваемых аппаратах экструзионного типа. Наиболее широко применяют двухчервячные машины непрерывного действия.

Полученный расплав охлаждают, переводя его в твердое хрупкое состояние, а затем измельчают. Готовая краска очищается от механических примесей на магнитном сепараторе и упаковывается. На рис. 11.3 приведена технологическая схема производства порошковых красок диспергированием в расплаве.

Исходные порошкообразные компоненты поступают со склада или размольных установок в смесители с планетарно-шнековыми мешалками *1*. Из них дозаторами *2* компоненты подаются в определенных соотношениях в быстроходный смеситель *3* для сухого смешения. Полученная однородная смесь поступает в шнек *4*, который питает экструдер *5*. Из экструдера расплав стекает на охлаждающее устройство *6*. Измельчение краски проводится последовательно в молотковой дробилке *7* и струйной мельнице *8*. Готовая порошковая краска собирается в смесители с планетарно-шнековой мешалкой *9*, откуда она через магнитный сепаратор *10* поступает на упаковочную машину *11*.

Контрольные вопросы

1. Что собой представляют порошковые краски?
2. Назовите основные компоненты порошковых красок. Дайте им краткую характеристику.
3. Каковы важнейшие свойства порошковых красок? Опишите их.
4. Какие Вы знаете способы получения порошковых красок? Какие из них находят наибольшее практическое применение?
5. В чем сущность получения порошковых красок способом сухого диспергирования? Дайте краткое описание технологического процесса.
6. Опишите технологический процесс производства порошковых красок способом диспергирования в расплаве.

ГЛАВА 12

ОХРАНА ТРУДА, ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ И ЗАЩИТА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ПИГМЕНТИРОВАННЫХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В процессе производства пигментированных лакокрасочных материалов, как жидких, так и порошковых, необходимо соблюдать определенные меры предосторожности для защиты работающих людей и предотвращения загрязнения окружающей среды.

В производстве пигментированных лакокрасочных материалов используются пигменты и наполнители, олигомеры и поли-

меры, различные органические растворители и др. Практически все перечисленные вещества оказывают вредное влияние на организм человека. Токсикологические характеристики их приводятся в специальной литературе. Особенности безопасной работы с олигомерами (полимерами), их растворами (лаками), органическими растворителями приведены в гл. 2 и 3. В гл. 9 приводятся основные положения по безопасной работе с пигментами (наполнителями).

Отходами производства пигментированных лакокрасочных материалов являются вентиляционные выбросы, содержащие пыль пигментов, наполнителей, порошкообразных полимеров и других компонентов смесей; жидкие отходы после промывки оборудования и, наконец, твердые отходы, представляющие собой затвердевшие пленки, счищенные с оборудования.

Для предупреждения загрязнения окружающей среды вентиляционные выбросы подвергают обязательной очистке от пыли на системе циклонов и фильтров. Отделившиеся твердые отходы направляют в отвал или захоранивают в местах, определенных санитарно-эпидемиологической станцией.

Твердые отходы производства (после чистки оборудования) также вывозят в отвал или захоранивают. Кроме того, их можно уничтожать сжиганием на специальных установках.

Отходы, полученные после промывки оборудования, могут быть двух типов. При промывке органическими растворителями получают разбавленные растворы олигомеров (полимеров), окрашенные небольшим количеством пигментов. Такие отходы можно использовать в технологическом процессе при производстве материалов, к которым не предъявляются жесткие требования по цвету (грунтовки, шпатлевки и т. п.). В том случае, когда промывку проводят щелочными растворами, полученные при этом жидкие отходы подвергают сложной очистке, включающей нейтрализацию, отделение твердых неорганических веществ фильтрованием и уничтожение органических примесей сжиганием.

РЕКОМЕНДАТЕЛЬНЫЙ БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

К I разделу

Благонравова А. А., Непомнящий А. И. Лаковые эпоксидные смолы. М.: Химия, 1970, 248 с.

Верхоланцев В. В. Водные краски на основе синтетических полимеров. Л.,: Химия, 1968. 200 с.

Вирпша З., Бжезинский Я. Аминопласты: Пер. с польск. М.: Химия, 1973. 344 с.

Голосов А. П., Динцес А. И. Технология производства полиэтилена и полипропилена. М.: Химия, 1976. 128 с.

Гольдберг М. М. Материалы для лакокрасочных покрытий. М.: Химия, 1972. 342 с.

Дринберг С. А., Верхоланцев В. В. Органодисперсионные лакокрасочные материалы и покрытия. М.: Химия, 1976, 144 с.

Карякина М. И. Физико-химические основы процесса формирования и старения покрытий. М.: Химия, 1980, 231 с.

Кочнова З. А., Фомичева Т. Н., Сорокин М. Ф. Аппаратурно-технологические схемы производства пленкообразующих веществ. М.: Химия, 1978. 92 с.

Кузьмичев В. И. и др. Водорастворимые пленкообразователи и лакокрасочные материалы на их основе. М.: Химия, 1986. 183 с.

Паттон Т. Технология алкидных смол. М.: Химия, 1970. 127 с.

Роговин З. А. Химия целлюлозы. М.: Химия, 1972. 520 с.

Сахарнов А. В., Зеге И. П. Очистка сточных вод и газовых выбросов в лакокрасочной промышленности. М.: Химия, 1979. 184 с.

Смехов Ф. М. и др. Эпоксидные полимеры и композиции. М.: Химия, 1982. 197 с.

Сорокин М. Ф., Шодэ Л. Г., Кочнова З. А. Химия и технология пленкообразующих веществ. М.: Химия, 1989. 480 с.

Сырье и полупродукты для лакокрасочных материалов: Справочное пособие /Под ред. М. М. Гольдберга. М.: Химия, 1978. 510 с.

Толмачев И. А., Верхоланцев В. В. Новые водоэмульсионные краски. Л.: Химия, 1979. 198 с.

Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия. Т. 1, 1972. 1224 с; Т. 2, 1974. 1932 с.; Т. 3.

Ко II разделу

Беленький Е. Ф., Рискин И. В. Химия и технология пигментов. Л.: Химия, 1974. 656 с.

Горловский Н. А., Бочарова А. М., Суворова В. Д. Лабораторный практикум по химии и технологии пигментов. Л.: Химия, 1978. 224 с.

Гуревич М. М., Ицко Э. Ф., Середенко М. М. Оптические свойства лакокрасочных покрытий. Л.: Химия, 1984. 120 с.

Ермилов П. И., Индейкин Е. А., Толмачев И. А. Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы. Л.: Химия, 1987. 200 с.

Карякина М. И. Лабораторный практикум по испытанию лакокрасочных материалов и покрытий. М.: Химия, 1989. 206 с.

Кудрявцев Б. Б., Манусов Е. Б., Федотов В. В. Управление цветом пигментированных материалов. М.: Химия, 1987. 160 с.

Лившиц М. Л. Технический анализ и контроль производства лаков и красок. М.: Высшая школа, 1987. 216 с.

Степанов Б. И. Введение в химию и технологию органических красителей. М.: Химия, 1984. 600 с.

Сырье и полупродукты для лакокрасочных материалов: Справочное пособие /Под ред. М. М. Гольдберга. М.: Химия, 1978. 510 с.

К III разделу

Ермилов П. И. Диспергирование пигментов. Л.: Химия, 1971. 300 с.

Ермилов П. И., Индейкин Е. А.; Толмачев И. А. Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы. Л.: Химия, 1987. 200 с.

Индейкин Е. А., Лейбзон Л. Н., Толмачев И. А. Пигментирование лакокрасочных материалов. Л.: Химия, 1986. 160 с.

Кузьмичев В. И., Абрамян Р. К., Чагин М. П. Водорастворимые пленкообразователи и лакокрасочные материалы на их основе. М.: Химия, 1986. 152 с.

Яковлев А. Д. Порошковые краски. Л.: Химия, 1987. 216 с.